



TITLE:

揮発性有機塩素化合物汚染地盤の
生石灰を用いた浄化技術に関する
研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

檜垣, 貫司

CITATION:

檜垣, 貫司. 揮発性有機塩素化合物汚染地盤の生石灰を用いた浄化技術に関する研究. 京都大学, 2003, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2003-03-24

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r11211>

RIGHT:

揮発性有機塩素化合物汚染地盤の
生石灰を用いた浄化技術に関する研究

檜垣貫司

揮発性有機塩素化合物汚染地盤の
生石灰を用いた浄化技術に関する研究

檜 垣 貫 司

目 次

第 1 章 序 論

1.1 本研究の背景	1 - 1
1.1.1 地球環境問題の動向	1 - 1
1.1.2 地盤汚染位置づけ	1 - 1
1.1.3 地盤汚染とは	1 - 2
1.1.4 日本の浄化に対する法的備	1 - 5
1.2 本研究の動機	1 - 7
1.3 本研究の目的	1 - 9
1.4 本論文の構成	1 - 10
1.5 第1章のまとめ	1 - 13
参考文献	1 - 14

第 2 章 既往の研究

2.1 揮発性有機塩素化合物について	II - 1
2.1.1 揮発性有機塩素化合物の種類	II - 1
2.1.2 揮発性有機塩素化合物の製造と用途	II - 2
2.1.3 揮発性有機塩素化合物の物理化学的性質	II - 3
2.1.4 揮発性有機塩素化合物の生態影響と疫学的特徴	II - 3
2.2 VOCs による地盤汚染について	II - 5
2.2.1 日本の地盤汚染状況	II - 5
2.2.2 揮発性有機塩素化合物の地中での形態	II - 6
2.3 地盤汚染修復技術	II - 8
2.3.1 封じ込め (Isolation)	II - 8
(1) 鉛直しゃ水壁 (Vertical Liner)	II - 8
(2) 原位置ガラス固化法 (In-situ Vetrification)	II - 10
2.3.2 分解技術 (Decomposition)	II - 10
(1) 熱分解 (Thermal Decomposition)	II - 11
(2) 光酸化 (Photo Oxidation)	II - 11
(3) 酸化還元 (Oxidation-Reduction)	II - 12
(4) 微生物処理 (Bioremediation)	II - 13
(5) その他	II - 15

2.3.3 分離技術 (Separation)	II-16
(1) 真空抽出 (Vacuum Vapor Extraction)	II-16
(2) エアースパージング (Air Sparging)	II-17
(3) 熱脱着 (Thermal desorption)	II-17
2.4 第2章のまとめ	II-18
参考文献	II-20

3章 生石灰混合による汚染地盤の基礎的浄化実験

3.1 はじめに	III-1
3.2 揮発性有機化合物の種類と性質	III-2
3.3 揮発性有機化合物の物理化学的性質	III-3
3.3.1 一般的性質	III-3
3.3.2 気液相における混合気体の性質	III-6
3.3.3 水溶液の性質	III-9
3.3.4 溶液の pH 変化と揮発性有機化合物の溶解度	III-10
3.4 揮発性有機化合物と地盤との関係	III-12
3.4.1 収着について	III-12
3.4.2 生石灰混合と浄化について	III-13
3.5 揮発性有機塩素化合物の分解	III-17
3.5.1 分解過程	III-18
3.5.2 アルカリ雰囲気における温度の影響	III-19
3.5.3 初期濃度の影響	III-22
3.5.4 pH の影響	III-23
3.5.5 粘土や土の影響	III-23
3.5.6 養生時間	III-24
3.5.7 その他の揮発性有機化合物の場合	III-25
3.6 考 察	III-26
3.7 第3章のまとめ	III-29
参考文献	III-30

第 4 章 生石灰と汚染土の反応モデル

4.1 はじめに	IV-1
----------------	------

4.2	生石灰混合による浄化工法の概要	IV-1
4.3	モデル式の導入	IV-3
4.4	モデル式の解	IV-7
4.4.1	モデル条件	IV-7
4.4.2	解析結果	IV-7
4.5	まとめ	IV-11
	参考文献	IV-12

第 5 章 浄化メカニズムの解明

5.1	はじめに	V-1
5.2	室内実験	V-1
5.2.1	目 的	V-1
5.2.2	生石灰混合実験-A	V-1
5.2.3	生石灰混合実験-B	V-4
5.3	浄化メカニズムの検討	V-6
5.4	第5章のまとめ	V-9
	参考文献	V-10

第 6 章 汚染地盤への適用

6.1	はじめに	VI-1
6.2	現場モデル施工	VI-2
6.2.1	表層地盤浄化への適用	VI-2
	(1) 汚染状況	VI-2
	(2) 予備実験	VI-3
	(3) 実施工結果	VI-6
6.2.2	深層粘性土浄化への適用	VI-7
	(1) 概 要	VI-7
	(2) 汚染状況	VI-9
	(3) 浄化方法	VI-11
	(4) 浄化実験内容	VI-12
	(5) 浄化実験結果	VI-14
6.2.3	考 察	VI-20

(1) 予測モデルとの対比	VI-20
(2) 改良後の土質性状	VI-24
6.3 現場施工例	VI-29
6.3.1 表層汚染地盤の浄化	VI-29
(1) 概 要	VI-29
(2) 土質条件	VI-30
(3) 透気試験	VI-30
(4) 汚染状況	VI-31
(5) 室内試験	VI-32
(6) 浄化施工	VI-36
6.3.2 深層汚染地盤の浄化	VI-39
(1) 現場の土質と汚染状況	VI-40
(2) 浄化方法と浄化結果	VI-41
6.4 第6章のまとめ	VI-44
参考文献	VI-46

第 7 章 結 論	VII-1
-----------------	-------

用 語

Air Sparging：エアースパーキング

BHC：Benzen Hexachloride

Bioremediation：バイオレメディエーション：微生物処理

CERCLA：Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act：
包括的環境対策補償責任法

CT：四塩化炭素

DCM：ジクロロメタン

1,2- DCE：1,2-ジクロロエタン

t-DCE：1,1-ジクロロエチレン

1,1-DCA：1,2-ジクロロエタン

c-1,2-DCE：シス-1,2 ジクロロエチレン

dioxin：polychlorinated-dibenzo-p-dioxins：ダイオキシン類

DJM：Dry Jet Soil Mixing：粉体噴射攪拌工法

EPA：米国環境保護局

IARC：International Agency for Research on Cancer：国際がん研究機関

LMCH：Low Molecule Chloride Carbon Hydride：低沸点有機塩素化合物

NAPL：Non-Aquious Phase Liquid：非水溶液

ND：検出限界以下

MC：1,1,1-トリクロロエタン

Photo-oxidation：光酸化

PCB：Polychlorinated biphenyl

PCE：テトラクロロエチレン

PID：Photo Ionized Detector：光イオン化検出器

POM：Particulate Organic Matter；粒子状物質

RCBI：Rotary Cascading Bed Incineration

RCRA：Resource Conservation and Recovery Act：資源保全再生法

ROD：Record of Dicision：スーパーファンドによって汚染サイトで修復裁定

RT：リテンションタイム

SVE：Soil Vacuum Extraction System：真空抽出システム

SVOC : Semivolatile Organic Compounds : 半揮発性有機化合物

1,1,2- TCA : 1,1,2-トリクロロエタン

TCE : トリクロロエチレン

TDI : Tolerable Daily Intake : 許容一日摂取量

TEQ : Toxity Equivalency Quantity : 2,3,7,8-TCDD 毒性等価量

Thermal Destructon : 熱分離

Thermal desorption : 熱脱着

VOC : Volatile Organic Compounds : 揮発性有機化合物

VOCs : Volatile Organic Chloride Compounds : 揮発性有機塩素化合物

VVOC : Very Volatile Organic Compounds : 超揮発性有機化合物

WHO : World Health Organization : 世界保健機構

図 一 覧

第 1 章

- 図 1.1 2000 年度における超過事例数
- 図 1.2 検出・超過事例
- 図 1.3 主な VOC の生産量の推移
- 図 1.4 スーパーファンドサイトにおける浄化実績
- 図 1.5 本論文の章建て

第 2 章

- 図 2.1 揮発性有機塩素化合物の分解過程
- 図 2.2 真空抽出法もモデル図

第 3 章

- 図 3.1 揮発性有機化合物と土との相関関係
- 図 3.2 VOCs の分子量と比重の関係
- 図 3.3 VOCs の分子量と沸点の関係
- 図 3.4 VOCs の分子量と蒸気圧の関係
- 図 3.5 VOCs の分子量と溶解度の関係
- 図 3.6 養生温度と VOC の揮発濃度の関係
- 図 3.7 VOC の蒸発速度とヘンリー定数
- 図 3.8 水溶液の pH と TCE の溶解濃度
- 図 3.9 生石灰と土の反応装置
- 図 3.10 生石灰混合後の含水比の変化
- 図 3.11 生石灰混合による発熱温度
- 図 3.12 生石灰添加量と発熱温度変化
- 図 3.13 生石灰添加量と最高発熱温度
- 図 3.14 VOC の微生物分解過程
- 図 3.15 MC の分解過程
- 図 3.16 高アルカリ状態でのトリクロロエチレンの養生温度における反応生成物のガスクロマトグラフ
- 図 3.17 TCE の養生温度における分解割合
- 図 3.18 TCE 初期濃度と分解割合の関係
- 図 3.19 pH 変化によるジクロロアセチレンの生成率

図 3.20 粘土鉱物を介在したときの TCE の分解を表すガスクロマトグラフ

図 3.21 養生時間に対する TCE とジクロロアセチレンの生成関係

図 3.22 BZ、ベンゼン共存下でのトリクロロエレンの分解クロマトグラフ

図 3.23 PCE 共存下での TCE の分解クロマトグラフ

第 4 章

図 4.1 DJM 工法専用機を用いた浄化ほ工法

図 4.2 粘性土に生石灰を添加した時の発熱温度

図 4.3 生石灰添加量と土の最高温度の関係

図 4.4 生石灰を添加しない場合の浄化率

図 4.5 粘性土の場合の浄化速度

図 4.6 砂質土における生石灰添加効果

図 4.7 環境基準達成に必要な時間

第 5 章

図 5.1 高速攪拌装置

図 5.2 TCE 濃度の経時変化

図 5.3 土の温度変化

図 5.4 土の含水比の変化

図 5.5 浄化率の変化

図 5.6 回転速度の違いによる浄化率

図 5.7 攪拌回数と浄化率

図 5.8 汚染された粘性土と生石灰の混合による浄化メカニズム

第 6 章

図 6.1 調査対象区域（平面図）

図 6.2.1 A 区域の表層地盤汚染状況汚染

図 6.2.2 B 区域の表層地盤汚染状況汚染

図 6.3.1 予備実験による地中温度の経時変化（GL-25cm 地点）

図 6.3.2 予備実験による地中温度の経時変化（GL-75cm 地点）

図 6.4.1 予備実験における 1,2-DCA との土中濃度変化

図 6.4.2 予備実験における TCE の土中濃度変化

図 6.5 バケットミキサー

図 6.6 バケット攪拌による土の温度変化

- 図 6.7 処理後の土中濃度ヒストグラム (B 地区)
- 図 6.8 表層地盤ガス濃度分布 (5 物質合計)
- 図 6.9 深度方向の土中濃度分布
- 図 6.10 浄化前調査ボーリングと改良体の位置図
- 図 6.11 土質柱状図と地中濃度分布 (6 成分合計)
- 図 6.12 生石灰混合法による浄化処理システム
- 図 6.13 地中温度の経時変化
- 図 6.14 浄化前後の土の含水比のヒストグラムによる比較
- 図 6.15 浄化前後の TCE 地中濃度のヒストグラムによる比較
- 図 6.16 浄化前後の cis-1,2DCE 地中濃度のヒストグラムによる比較
- 図 6.17.1 浄化前後の土中濃度 (A-3)
- 図 6.17.2 浄化前後の土中濃度 (B-1)
- 図 6.17.3 浄化前後の土中濃度 (B-3)
- 図 6.17.4 浄化前後の土中濃度 (C-2)
- 図 6.17.5 浄化前後の土中濃度 (C-5)
- 図 6.18 改良体 C-5 における貫入-引抜 1 サイクルでの TCE 回収量変化
図 6.17 浄化前後の土中濃度
- 図 6.19 改良体 C-1 における貫入-引抜 2 サイクルでの TCE 回収量変化
- 図 6.20 改良体 C-2 における貫入-引抜 4 サイクルでの TCE 回収量変化
- 図 6.21 地中温度の実測と解析結果
- 図 6.22 含水比の解析結果
- 図 6.23 No.3 地点における TCE 回収量の経時変化の実測値と予測計算結果
- 図 6.24 生石灰処理土の X 線回折分析結果
- 図 6.25 汚染地盤の土質柱状図
- 図 6.26 対象地盤の粒度分布
- 図 6.27 透気試験井戸の設置とその試験結果
- 図 6.28 地盤ガス濃度調査位置
- 図 6.29 掘削対象深度の決定
- 図 6.30 ボーリングによる濃度調査結果

- 図 6.31.1 吸引ガスの TCE 濃度
- 図 6.31.2 吸引ガスの c-1,2-DCE
- 図 6.32 生石灰の種類と発熱温度変化
- 図 6.33.1 生石灰添加量と TCE 除去量の経時変化
- 図 6.33.2 生石灰添加量と cis1,2-DCE 除去量の経時変化
- 図 6.34 生石灰添加量と発熱温度変化
- 図 6.35 生石灰と汚染物質の違いによる汚染物質除去速度
- 図 6.36 改良体位置とボーリング位置
- 図 6.37 土質柱状図と土中濃度分布
- 図 6.38 生石灰混合法の施工状況
- 図 6.39 浄化後の土中濃度分布

表 一 覧

第 1 章

- 表 1.1 水質汚濁に係る環境基準（1970 年 4 月）
- 表 1.2 人の健康に保護に関する環境基準（1）
- 表 1.3 人の健康に保護に関する環境基準（2）

第 2 章

- 表 2.1 WHO による分類
- 表 2.2 代表的な VOC の沸点
- 表 2.3 「水質汚濁に係る環境基準」の VOCs
- 表 2.4 VOCs の物性値一覧
- 表 2.5 IARC による発がん性評価
- 表 2.6 WHO 飲料水水質ガイドラインの算定クライテリア
- 表 2.7 地盤汚染修復技術の一覧
- 表 2.8 封じ込め方法

第 3 章

- 表 3.1 有機塩素化合物の種類
- 表 3.2 揮発性有機化合物の粘度と表面張力
- 表 3.3 試験対象の揮発性有機塩素化合物の性質

- 表 3.4 実験条件
- 表 3.5 CASE-1 の実験結果
- 表 3.6 CASE-2 の実験結果
- 表 3.7 CASE-3 の実験結果
- 表 3.8 静置した状態での水中濃度変化
- 表 3.9 攪拌した状態での水中濃度
- 表 3.10 生石灰添加量と最終含水比の比較
- 表 3.11 ジクロロアセチレンの生成割合

第 4 章

- 表 4.1 解析条件

第 5 章

- 表 5.1 使用した粘性土の物性
- 表 5.2 実験配合と攪拌前後の TCE の濃度変化
- 表 5.3 実験-B の実験条件

第 6 章

- 表 6.1 調査対象汚染物質とその基準
- 表 6.2 検出された揮発性有機化合物の種類
- 表 6.3 実験ケース
- 表 6.4 処理前後の土の含水比の統計結果
- 表 6.5 各改良体での VOC 回収量
- 表 6.6 各深度における回収率
- 表 6.7 施工終了後約半年経過の土の中の生石灰量
- 表 6.8 生石灰処理後の水和鉱物の種類
- 表 6.9 土質試験結果
- 表 6.10 実験条件とその結果
- 表 6.11 実験条件
- 表 6.12 表 6.12 土中 VOC 濃度測定結果
- 表 6.13 試験条件と地盤濃度
- 表 6.14 生石灰処理前後の土中 VOC 濃度変化（一部）
- 表 6.15 通気の効果
- 表 6.16 土質試験結果
- 表 6.17 生石灰配合量室内試験結果

表 6.18 施工後の土中 VOC 濃度

表 6.19 生石灰混合法の実施内容

写真 一 覧

第 6 章

写真 6.1 矢板打ち込み状況

写真 6.2 掘削状況

写真 6.3 生石灰混合槽設置

写真 6.4 ガス処理設備

写真 6.5 生石灰混合

写真 6.6 処理土仮置と吸気設備

第 1 章 序 論

1.1 本研究の背景	1 - 1
1.1.1 地球環境問題の動向	1 - 1
1.1.2 地盤汚染位置づけ	1 - 1
1.1.3 地盤汚染とは	1 - 2
1.1.4 日本の浄化に対する法的備	1 - 5
1.2 本研究の動機	1 - 7
1.3 本研究の目的	1 - 9
1.4 本論文の構成	1 - 10
1.5 第1章のまとめ	1 - 13
参考文献	1 - 14

1. 1 本研究の背景

1. 1. 1 地球環境問題の動向

1972 年、MIT（マサチューセッツ工科大学）の学際的グループのレポート、『成長の限界』（The Limits to Growth, Meadows et al.）¹⁾ は、汚染、経済拡大および人口増加がこのまま続いたら、この惑星の成長は向こう 100 年以内に限界に達するであろう、とコンピュータシミュレーションの結果を発表した。1973 年末には第一次オイルショックが生じ、石油に依存している先進国の経済基盤の弱さを露呈させた。このような資源の限界、人口の増加、さらにはエネルギーが無限でないという認識から、多くの関心が資源・エネルギー問題に注がれるようになった。これを契機として、戦後から続いた工業化による「公害（Pollution）」から、「エネルギー・環境」問題へと移っていった。

それから約 10 年経過後の 1984 年の国連決議により、環境と開発に関する世界委員会が設けられ、1987 年に報告書「地球の未来を守るために（Our Common Future）」が公表され、「持続ある開発（Sustainable Development）」が提唱された。この概念は、1992 年 6 月のリオデジャネイロにおける「環境と開発に関する国連会議（いわゆる地球サミット）」に引き継がれ、持続可能な開発を達成することを目指した行動計画である「アジェンダ 21」、すなわち、環境と開発に関するリオ宣言が各国により採択され、開発と環境が不可分であることを再確認した²⁾。

現在、われわれは一地域、一国家ではなくて地球の大気圏、水圏、地圏、生物圏を含めた人間の生活圏の在り方を見つめ直し、「地球環境問題」という新しい問題の解決に向かって進むことを義務付けられている。

1. 1. 2 地盤汚染位置づけ

地球環境問題が現実化するなかで、人間が製造した化学物質によって大気圏、地圏および水圏が汚染し、将来生物圏に大きな問題を引き起こすと预言したのは、おそらくレイチェル・カールソン女史が最初ではないだろうか。彼女は 1962 年（昭和 37 年）に「沈黙の春（Silent Spring）」を出版し、有機合成殺虫剤を始めとして化学物質文明への警鐘を鳴らした³⁾。同時期に、日本では九州の水俣地区において、化学工場廃液による水銀汚染によって住民が致命的な健康被害を蒙っている状況が発覚し始めた⁴⁾。前者は、化学物質による生物への被害を、後者は人間への被害を表している。

さらに、最近では、焼却施設等から排出されるガス中にダイオキシン類が

含まれ、施設近傍の地盤はダイオキシンで汚染されていることが発覚したり⁵⁾、特異な化学物質が水域に生息する生物の性に影響する、いわゆる「環境ホルモン（内分泌攪乱化学物質）」の存在が問題となり、精力的な研究がなされている⁶⁾。

このように、人間が製造した化学物質がわれわれの生活圏を汚染することによって、人間のみならずその他の生物の生存を脅かす状況が明白となりつつあることを認識しなければならなくなった。環境庁（現環境省）は、平成 7 年の環境白書の中で⁷⁾、「環境ストック」という概念を掲げ、わが国の環境をストックとして捉えている。そして、その状況と変化の方向を正しく認識し、将来の世代に引き継ぐことが重要であると言っている。3 つの重要ストック項目の第 1 点は「土」である。「土は大気、水と並ぶ主要な環境構成要素であり、自然の物質循環を支える重要な要素でもある」としている。その土への負荷として、①表土の喪失、②産業活動等による土壌汚染、③農業と地力、④危機にある世界の土として砂漠化を掲げている。日本はこれらの課題に対して積極的に取り組む必要のあることを強調している。

1. 1. 3 地盤汚染とは

本研究は、揮発性有機塩素化合物（VOCs）で汚染された地盤汚染の特性を明らかにするとともに、原位置で浄化する方法に関するものである。環境省等から公布される条文で「土壌汚染」という用語が使われているが、一般的に「土壌」は農学用語であり、比較的表土に近い土を指す場合が多い。しかし、本研究で扱う汚染土は地盤の深い部分も対象とすること、さらに、「汚染された土」と「汚染された地下水」の両方を扱うことから、本研究では「地盤汚染」を使用する。

（1）日本の地盤汚染の経緯

日本における人の健康に影響が明確となった地盤汚染の最初は、1968 年に厚生省が認めたカドミウムによるイタイイタイ病と言われている。これは、富山県の神通川流域で生じた金属鉱山と精錬所からの排水で、周辺水田地盤が汚染され、カドミウムが稲に蓄積してそれを食した人が被害にあった事例である⁸⁾。

これにともなって、1970 年の「公害国会」において「農用地の地盤の汚染防止等に関する法律」が制定された。特定物質は、カドミウム、銅、そしてヒ素でその基準値は、

カドミウム：玄米 1kg につき 1mg
 銅：地盤 1kg につき 125mg
 ヒ素：地盤 1kg につき 15mg

である。

1973 年、東京都江東区の地下鉄工事現場から六価クロム鉍滓が発覚した⁹⁾。これは、日本化学工業（株）が投棄したものであるが、これによる人的被害は明らかな数字としては発表されていない。この時期の被害状況は公害問題として扱われており、現在のような多様化した環境汚染の前触れといえよう。

この事件をきっかけとして 1976 年に「廃棄物の処理及び清掃に関する法律」の一部改正によって廃棄物の最終処分基準が整備された。

1987 年春、千葉県君津市の半導体工場による地下水がトリクロロエチレン（TCE）によって汚染されていることが判明した¹⁰⁾。調査の結果、市営水道水が TCE で汚染されていた。そして、公表されたのは 1 年半経過した 1988 年 9 月であった。

1989 年 6 月に水質汚濁防止法の一部が改正になり、有害物質の地下浸透が禁止された。

1990 年 8 月には「有害物質が蓄積した市街地の地盤を処理する際の処理目標について」が示され、1991 年 8 月にはカドミウム等 10 物質について「地盤汚染に係わる環境基準」が設置された。その後、1994 年 6 月にジクロロメタン等 15 項目を追加した。

環境省（当時、環境庁）は、1982 年にはじめて全国規模での地下水質の実態を調査した。1989 年度より「水質汚濁防止法」に基づき地下水質を常時監視することとなった。図 1.1 に 2000 年度の市街地地盤汚染の超過事例数を、重金属類、揮発性有機化合物（以下、VOC

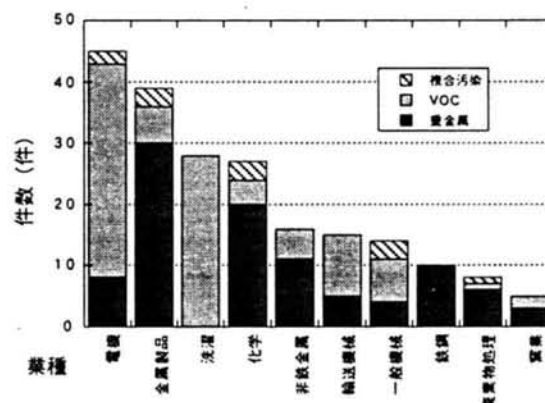


図 1.1 2000 年度における超過事例数

という)、そして複合汚染別に示した¹¹⁾。環境庁が調査した 1097 件（累積）のうち超過事例（累積）は 574 件であった。2000 年度（平成 12 年度）は 134 件

and Recovery Act, レクラと言う) が 1976 年に制定され、廃棄物処理に関する基本的かつ包括的な基準が法制化された。さらに、1980 年になってスーパーファンド法が制定された。これは、包括的環境対策補償責任法 (Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act : CERCLA) のことで、汚染施設 (土地、建物、施設及び廃棄物処理現場など) の浄化費用のための基金である。この基金の適用にあたって、1980 年の調査で米国内で約 9,000 箇所の汚染場所を推定したが、その後の調査で約 22,000 箇所に大幅に増加した¹⁴⁾。

米国の汚染状況とその修復状況は、畠山の報告に、緊急除去は 1984 年以降は年間 200~300 ケ所の割合で順調にすすんでいるが、全国浄化優先順位表のサイトにおける浄化が不調である。さらに、CERCLA に登録されているサイトは、1990 年で 33,000 ケ所で年間 2,000 ケ所ずつ増えているといわれている¹⁵⁾。

1. 1. 4 日本の浄化に対する法的整備

先進国の環境問題が注目されるようになってきた 1960 年代から、米国は法的整備を急ぎ、汚染調査、対策、さらには汚染責任の明確化とその責務に対する考え方も明確にされてきた。しかし、日本においては、1965 年ごろからの前述したイタイイタイ病を契機として 1967 年の「公害対策基本法」、1970 年の「水質汚濁防止法」、「海洋汚染防止法」の制定が相次いだ。1971 年の環境庁の設立にともない、「廃棄物の処理及び清掃に関する法律」と「農用地の土壤汚染の防止等に関する法律」の制定がなされた。

このように、1970 年代に工場の排水、公共水域の環境保全基準、さらには農用地の汚染に対する基準等の一連が制定されたが、1980 年代は目だった法律整備はなかった。しかし、1990 年代に入り、地球環境問題がクローズアップされてから、1993 年の環境基本法の制定に始まり、1996 年の「水質汚濁防止法の改正」(2001 年までに 3 度の改正)、1997 年の「地下水の水質汚濁に係る環境基準設定」、「廃棄物の処理及び清掃に関する法律の改正」と大きな動きがあった。

1970 年設定の「水質汚濁防止法」では、水質環境基準は、①人の健康の保護に関する環境基準と②生活環境の保全に関する環境基準の二つに分かれていた。①の人の健康保護基準では、当初、カドミウム、シアン、有機りん、鉛、六価クロム、ヒ素、全水銀、有機水銀、PCB の 9 項目について一律に設定された。②の生活環境保全基準は、公共水域を類型を定め、その類型に当てはめるように勤めることが設定された。

表 1.1 水質汚濁に係る環境基準（1970 年 4 月）

項 目	シアン	メチル水銀	有機りん	カドミウム	鉛	クロム (六価)	砒 素
基準値	検出されな いこと	検出されない こと	検出されな いこと	0.1ppm 以下	0.1ppm 以下	0.05ppm 以 下	0.05ppm 以下

備考：基準値は最高値とする。有機りんとは、パラチオン、メチルパラチオン、メチルジメ
トン及び EPN をいう。検出されないとは、定量限界以下をいう。

水環境に関する法律を経年変
化で示したが、この中で水質環境
基準の設定もこの数 10 年で大き
く変化した。1970 年設定の水質汚
濁に係る環境基準の人の健康に係
る環境基準では、表 1.1 に示すよ
うに有機りんが入っていたり、鉛
の基準値が 0.1ppm 以下と高い水
準であった。

1993 年になり、公共水域での
検出レベルが低いのが、引き
続き知見の集積に努めるべ
きと判断された物質 25 項
目が「要監視項目」として
設定された。これと同時期
に表 1.2、と表 1.3 に示す
ように公共水域と地下水に
対する環境基準が告示され
た。

この「人の健康の保護
に関する環境基準」は現在
まで続いているが、基準値
は、科学的知見に基づいて
維持されることが望ましい
値であって、基準に達しな
くても法的に問責されるよ

表 1.2 人の健康に保護に関する環境
基準（1）

項 目	改訂基準値
カドミウム	0.01 mg/L 以下
全シアン	検出されないこと
有機りん	削除
鉛	0.01 mg/L 以下
クロム（六価）	0.05 mg/L 以下
ヒ素	0.01 mg/L 以下
総水銀	0.0005 mg/L 以下
アルキル水銀	検出されないこと
PCB	検出されないこと

表 1.3 人の健康に保護に関する環境基準（2）

項目名	改訂基準値
トリクロロエチレン	0.03 mg/L 以下以下
テトラクロロエチレン	0.01 mg/L 以下
四塩化炭素	0.002 mg/L 以下
ジクロロメタン	0.02 mg/L 以下
1,2-ジクロロエタン	0.004 mg/L 以下
1,1,1-トリクロロエタン	1 mg/L 以下
1,1,2-トリクロロエタン	0.006 mg/L 以下
1,1-ジクロロエチレン	0.02 mg/L 以下
ス-1,2-ジクロロエチレン	0.04 mg/L 以下
1,3-ジクロロプロペン	0.002 mg/L 以下
チウラム	0.006 mg/L 以下
シマジン	0.003 mg/L 以下
リオベンカルブ	0.02 mg/L 以下
ベンゼン	0.01 mg/L 以下
セレン	0.01 mg/L 以下
硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素	10mg/l 以下
ふ っ 素	0.8mg/l 以下
は う 素	1mg/l 以下

うなことはない。また、基準値は、長期間摂取した場合の健康に及ぼす影響を考慮して設定されているために、基準値は年平均値で評価することとしている。したがって、一時的に基準値を越えても、健康上の問題に結びつくものでないことも考慮すべきである。このように、日本の水質項目と基準が一応落ち着いたと考えられる。

水質基準が整った時点で環境省は、懸案であったダイオキシンに対して、平成 11 年に「ダイオキシン類対策特別措置法」を定めた。それによると、第 6 条に「ダイオキシン類が人の活動に伴って発生する化学物質であってダイオキシン類に関する施策の指標とすべき耐容一日摂取量は、人の体重一キログラム当たり四ピコグラム以下とする」とした。これにともない、大気汚染、水質汚濁（底質を含む）、そして土壌汚染の基準を定めることとなった。これらの環境基準は、大気が 0.6pg-TEQ/m³、水質は 1pg-TEQ/L、土壌は 1,000pg-TEQ/g、そして底質は 150pg-TEQ/L となった。

土壌汚染問題に関して、環境省は 2002 年 5 月 29 日に「土壌汚染対策法」を公布した。本法令の特徴は、汚染リスクを主軸に考えたことである。まずは、健康影響と生活環境影響のリスクは今迄と同じであるが、後者は科学的知見がさらに必要であることから、まずは健康影響リスクを考えることとした。次に人への影響であることから、直接摂取した場合と地下水経由で摂取した場合とに分けて考えたことである。対象物質としては、直接摂取としては土壌環境基準項目の重金属とし、地下水摂取は、土壌環境基準の溶出基準項目としたことである。

1. 2 本研究の動機

「20 世紀は多くの戦争が石油争奪が原因となって勃発したが、21 世紀は水をめぐる戦争が起きる可能性がある」という人がある¹⁶⁾。人口増加と汚染によって水不足が深刻化し、紛争の種になる可能性が高いということを意味している。水の汚染に関しては、昨今は飲料水の水質が問題となっており、市場ではペットボトルの飲料水が販売を増大している。環境問題としては、酸性雨による樹木の立ち枯れと土壌の疲弊による地下水の汚染¹⁷⁾、化学物質を含んだ排水による河川の汚染に起因する閉鎖性水域の水質悪化¹⁸⁾、下水道処理による環境ホルモン等による汚染¹⁹⁾、廃棄物処分場からの浸出水による地下水汚染等種々の深刻な問題が浮かび上がっており²⁰⁾、既に現実的な真剣な取組がなされ

ているものもある。

1980 年代後半からの顕著な動向として、VOC，あるいは揮発性有機塩素化合物（VOCs）のように人工的に製造した人体に危険性の高い化学物質による地盤汚染汚染が顕著となってきた（図 1.1 参照）。さらに、ゴミを焼却する時に生成するダイオ

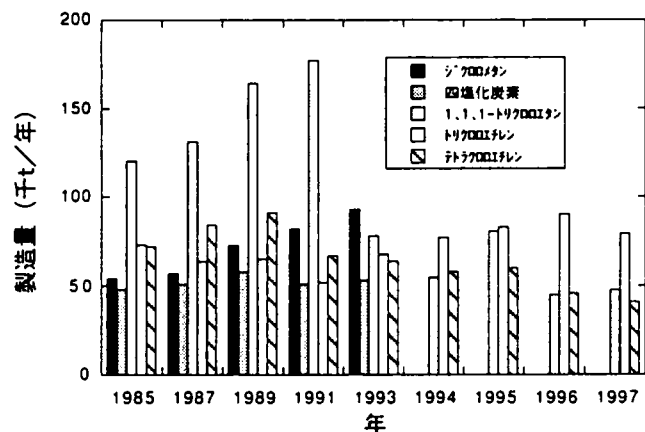


図 1.3 主な VOC の生産量の推移

キシンによる大気汚染，地盤汚染が明確になってきた。ダイオキシンは，極微量でも人体に影響がある化学物質として 2000 年には排出規制の法律が制定された。また，ゴミの焼却灰を埋め立てた廃棄物処分場から侵出水が漏水して地下水が汚染する事例の報道も多くなってきた。これらは，自然起源による汚染ではなく人為的な汚染である。1960 年代に起こった公害問題の延長線上にあるものと考えられる。

VOC の生産量は，図 1.3 に見るように，1991 年ごろまでは製造量が増大しているが，規制がかかってからは横ばいの状態が続いている²¹⁾。VOC は引火性の低い有機溶剤として金属工業やクリーニング業ではまだ多く使用されている。VOC 等による地盤汚染が発覚するにつれ，日本においても浄化作業がさかんとなってきた。数多くの技術は，浄化先進国である米国等から導入され，日本においても実用化され，実際に浄化作業が実施されてきた。それらの技術の内容については第 2 章に譲るとして，汚染の現状調査，浄化計画，浄化作業，終点（ゴールともいう）の順番で各汚染地点での浄化が行なわれてきた。しかし，汚染開始からかなり時間が経っており，汚染の規模もそれなりに拡大しているケースに遭遇する場合がある。汚染現場も汚染物質，汚染位置，さらに汚染者の経済状態等によってそれぞれの浄化対策も異なってくる。このようなことから，公共水域への汚染物質の拡散を早期に防ぐ必要がある。

上述のことから，水環境問題を中心とした地盤汚染を取扱う場合，地盤工学者として次のようなことを考える必要ある。

1) 汚染物質についての知識を十分に認識するとともに，その汚染濃度と

環境リスクを考慮に入れなければならない。

- 2) 汚染物質の汚染メカニズムについて、工学的に研究すること。
- 3) 地下水汚染を防ぐための有効な手段を研究すること。
- 4) 手段に関する情報を公にすること。
- 5) 浄化技術に関する情報を公開すること。

地盤汚染およびその対策に関するハードおよびソフトの情報の多くが、海外、特に米国から入ってくる状況の中で、それらの情報を早期に入手して、日本での実施を踏まえ、多くの技術的データの蓄積と開発が必要と考えた。すなわち、汚染物質は米国と同じであっても、地盤条件や浄化に対するパブリックアクセプタンスなどは大きく異なることから、浄化対策に至るプロセスも当然異なることが予想される。今後の日本における地盤浄化技術等にかかわる地盤環境問題、そしてその解決方法も独自の技術開発や研究が必要となるであろう。

1. 3 本研究の目的

本研究は、揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds : VOC) および揮発性有機塩素化合物 (Volatile Organic Chloride Compounds : VOCs) で汚染された地盤を浄化する手法の一つである、汚染地盤に生石灰を添加・混合して地盤から汚染物質を蒸発して浄化する方法を研究したものである。

VOCs は、VOC、さらに低沸点有機塩素化合物 (低分子量塩素化炭化水素 : Low Molecule Chloride Carbon Hydride : LMCH ともいう)、または非水溶液 (Non-Aqueous Phase Liquid : NAPL) ともいう。特に、この論文では、土壤環境基準で規定されている化学物質 (表 1.3) のうち、ジクロロメタン、四塩化炭素、1,2-DCE、1,1-DCA、c-1,2DCE、1,1,1-TCA、1,1,2-TCA、TCE、PCE、1,3-ジクロロプロパンの 10 物質に限定する。

本論文は、新しい地盤汚染である VOCs で汚染された地盤、特に透水係数の低い粘性土を対象とした修復技術 (Remediation) の研究・開発

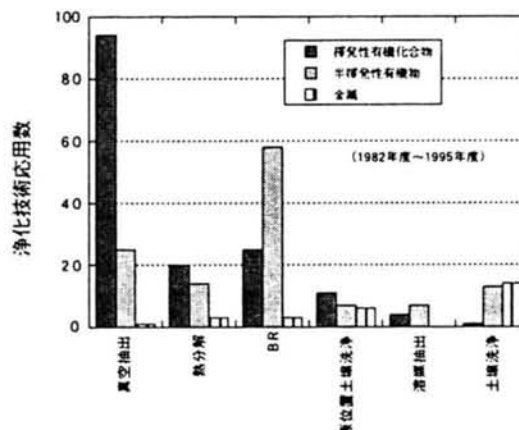


図 1.4 スーパーファンドサイトにおける浄化実績

に関するものである。

VOC で汚染された地盤の修復技術は、米国および欧州で多くの研究と実績がある。現在開発されている修復技術の分類を図 1.4 に示す²²⁾。原位置における浄化方法として真空抽出システム（SVE：Soil Vacuum Extraction System）やバイオレメディエーションが研究・実践されており、オンサイト処理としては洗浄、低温加熱法そして熱処理法が実用化されている。原位置で用いられている SVE やバイオレメディエーションが採用されている地盤は、透水性の高い砂や礫地盤が多い。しかし、これら透水性の高い地盤から汚染が広がった透水性の悪い粘性土を浄化する有効な方法がない。粘性土が一旦汚染されると、汚染物質は除去されにくく、また徐々に移行するために低濃度の汚染が長時間継続することになる。

さらに、市街地の表層土は埋土となっている場合が多く、粒度分布も複雑な形状を示す。そのような埋土が一度汚染されると、掘り起こして洗浄処理や焼却処理する方法がとられる。洗浄処理は水処理が必要で、焼却処理はプラントと焼却後の土の廃棄の問題が残る。

したがって、本研究では上記の 2 つのケース、深層の汚染粘性土と表層の汚染埋土、に焦点をあてて建設材料としてなじみのある生石灰を使用して、深層に関しては粉体噴射攪拌工法、表層に関してはスタビライザーを使用して浄化する方法を新たに考案し、その基礎的な研究と実浄化工事を通じて我が国独自の工法開発を行ったものである。

1. 4 本論文の構成

本論文は、本章を入れて 7 章からなっている。その構成を図 1.5 に示す。

第 1 章では、本研究を開始するに至った背景および研究の目的を序論としてまとめた。

金属等による地盤汚染の問題および農業被害は古くからあったが、人工化学物質であり、本研究の主要汚染物質である揮発性有機化合物（VOC）による汚染は、1950 年から 60 年にかけての公害問題の後を受けるかたちで、次第に顕著となってきた環境問題の一つである。特に、この化学物質による汚染は「ハイテク汚染」と言われ IT 産業の隆盛と切っても切れない関係にある。

地盤汚染問題とその対策に関しては、欧米諸国が積極的に取り組み、浄化対策が進んでいる。日本はそれに遅れる形で調査および法的整備、さらには浄化

対策がなされ、2002 年に「土壤汚染対策法」が施行された。

最近の地盤汚染は、ダイオキシンに始まって環境ホルモンのように、極微量の摂取でも生物圏の生態を変化させるような物質による汚染とその対策に注目されている。このような背景の中、VOC で汚染された粘性土地盤に対する浄化方法の開発は、難問題解決の一つと言える。

第 2 章では、本研究に関する既往の研究をまとめた。

VOC による汚染状況を文献調査した結果、各所において汚染が発覚し、年々その件数は増大している。汚染開始から長時間経過した地盤では、汚染物質が地盤中で微生物分解をしており、地下水には汚染物質と異なった物質で汚染されている場合のあることが判明された。

1990 年初頭の米国での汚染修復技術の実態調査から、真空抽出法 (SVE) が主流であった。また、ここで日本における修復技術の実情を示した。日本では、基礎的室内試験やインサイトにおける浄化技術（特に、VOC の分解技術）開発が多かったが、本論文の主題である原位置における浄化および分解技術にまとを絞って示した。

第 3 章では、VOC で汚染された地盤の生石灰混合法による浄化の可能性を室内試験で探り、浄化の妥当性に関してまとめた。

粉体である生石灰と水との反応は固液反応となり、生石灰の水への溶解速度に依存している。生石灰が水和生成物（水酸化カルシウム）になる反応の自由エネルギーから、この反応は大きな反応熱を出すことが知られている。したがって、地盤中の間隙水と生石灰が反応して地盤温度が上昇するところから、VOC は揮発する。それと同時に、地盤中の間隙水は水和と蒸発によって量的に減少するので、土の不飽和度が高くなる。この 2 つの効果によって汚染物質の蒸発が促進される。このことを想定して、汚染した粘性土に対しても汚染物質が蒸発して浄化するメカニズムを明確にした。

第 4 章では、VOC で汚染された粘性土と生石灰との攪拌混合による浄化メカニズムを熱力学的平衡をもとに解析プログラムを作成し、浄化予測をする基本的なモデルを作成した。そして、その中に生石灰を添加したときの平衡を考慮した項を付け加えたモデルを作成した。それを用いて、地盤条件等を変えた数ケースの浄化予測を求めた。アウトプットとしては、地盤中の温度変化、汚染物質の地盤中濃度等が得られた。これによって、浄化時間等を予測することができた。

第5章では、室内試験による浄化の可能性を調べた。

室内において汚染地盤に生石灰を添加して混合・攪拌した時の攪拌速度、汚染物質の浄化過程、土の含水比変化等を調べた。この試験により、汚染物質に対して、生石灰の添加量、地盤の温度上昇、汚染物質の揮散速度から、汚染物質がどのように浄化されるかのメカニズムを仮定した。

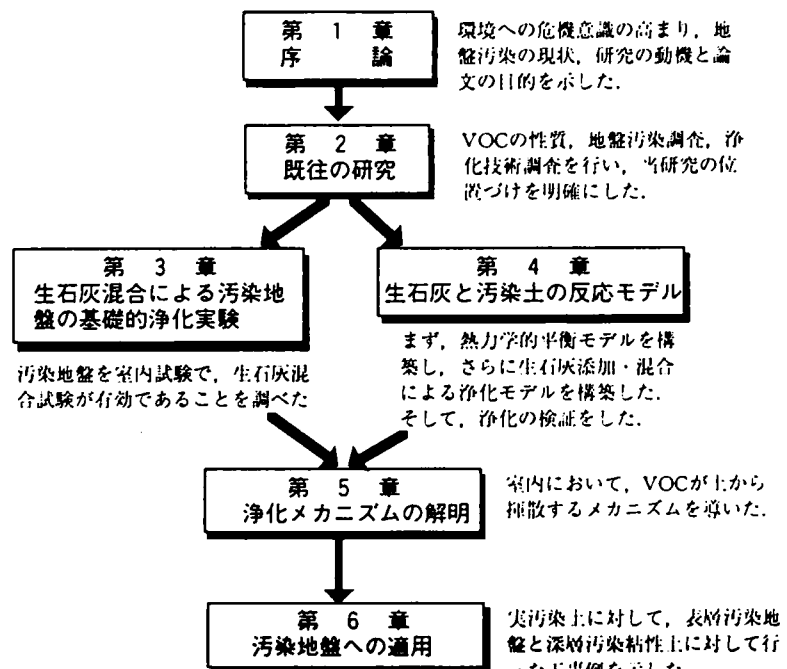


図 1.5 本論文の章建

第6章は、生石灰を用いた汚染地盤の浄化施工のモデル実験と実施工例をそれぞれ2例ずつ示した。第一例は、表層汚染地盤の浄化対策である。モデル実験では、工場新設に伴って排出される汚染土の処理である。実施工例では、工場跡地の建屋内の浄化施工である。前者は、表層地盤が主としてTCEと1,2-DCAで汚染した例である。後者は、TCEとc-1,2-DCEで広域に汚染した地盤で、そのホットスポットと表層処理した実例である。

第二例は深層粘性土の浄化で、モデル実験と実施工例をそれぞれ1例ずつ示した。前者では、DJM機による施工パターンと浄化率の関係調べ、その結果を第4章で作成した解析モデルを用いて予測した結果と比較した。後者は、砂質土層と粘性土層とが互層になっている汚染地盤であり、初期からSVE工法での浄化が困難であると判断された地盤に対して本生石灰混合工法を適用した現場である。367本の改良柱を施工し、TCEとc-1,2-DCE共に環境基準を満足した。

第7章では、1章から6章までの本研究のまとめを示した。地盤汚染の現状、日本における法的整備、さらに本研究の主題である生石灰を用いたVOCs汚染

地盤，特に汚染粘性土に対する浄化の可能性を調べるための室内実験と移流拡散式を用いた浄化モデルを構築し，浄化を予測できることを明確にした．そして，原位置での実浄化作業のケースを示し，浄化の効果を確認した．

1. 5 第1章のまとめ

- (1) 地球上の地圏に生活の場を持つ人間は，その活動を通じて地球の環境に大きく影響を与え始めていることを認識した．国連を基盤として各国の歩調を合わせて環境修復をするシナリオと個々の技術開発を急がねばならない．
- (2) 化学物質による汚染は，米国や日本のような先進国で顕著となり，レイチェル・カールソンが指摘したように生物圏への影響も報告されている．
- (3) 21 世紀は水による紛争が起こる可能性が高いといわれている．これは，質量共に水の問題が深刻となりつつあることを意味している．国連レベルもしかりであるが，国レベル，さらには小さな地域レベルでの対策が急がれている．
- (4) 米国のラブカナールやシリコンバレーで発覚した TCE のような人工化学物質で汚染された地盤の近傍で生活する人間の健康に影響が出たという報告がある．その後，日本でも同様の汚染が各地で発見され，環境基準の超過率は年々上昇している．
- (5) 地盤汚染に関して，環境庁は 1982 年から定点における定期的な調査を行ってきたが，昨今の都市化に伴う工場跡地の汚染問題が明るみに出てきている．この問題に対応する形で，2002 年に法整備が整えられた．
- (6) VOC で汚染された地盤の修復技術の多くは，米国で開発されたものが多いが，日本の地盤環境，経済状態に適した解決方法を探す必要がある．

参考文献

- 1) Meadows D.H., Meadows D.L., Randers J. and Behrens Ⅲ, W.W. (大来佐武郎監訳)：ローマクラブ「人類の危機」レポート—成長の限界—，ダイヤモンド社，p.11，1972.
- 2) 国連事務局，環境庁，外務省監訳：アジェンダ 21—持続可能な開発のための人類の行動計画—，付録；環境と開発に関するリオ宣言，第4原則，pp.449-450，1993，(社)海外環境協力センター.
- 3) レイチェル・カールソン (青樹築一訳)：沈黙の春，新潮社，1987.
- 4) 原田正純：水俣病 (岩波新書)，岩波書店，1972.
- 5) 中杉修身：ダイオキシン類に対する環境政策の動向，廃棄物学会誌，Vol.11，No.3，pp.182-196. 2000.
- 6) 環境省総合環境政策局環境保険部
<http://www.env.go.jp/guide/gyomu/index.html>
- 7) 平成7年度 環境白書，環境庁，p.139，1995. 6.
- 8) 吉村功：科学，Vol.38，pp.615-621，1968.
- 9) 川名英之：ドキュメントクロム公害事件，p.252，緑風出版，1983.
- 10) 吉田文和：ハイテク汚染，p.122，岩波新書，1990.
- 11) 環境省環境管理局水環境部：平成12年度土壌汚染調査・対策事例及び対応状況に関する調査結果の概要，平成14年2月.
- 12) 環境省環境管理局水環境部：平成13年度水質汚濁物質排出量総合調査，平成14年2月.
- 13) 平田健正編：土壌・地下水汚染と対策，第6章 アメリカ・ラブカナルの対策事例，(社)日本環境測定分析協会，pp.85-102，1996.
- 14) 細見正明：米国における汚染修復，廃棄物学会誌，Vol.7，No.3，pp.247-255，1996.
- 15) 畠山毅一郎：米国スーパーファンド法の浄化実績と同法改正法案，廃棄物学会誌，Vol.5，No.5，pp.35-44，1994.
- 16) 高橋裕，河田恵昭：岩波講座 地球環境学 7 水循環と流域環境，pp.1-24，1998，岩波書店.
- 17) 石弘之：酸性雨 (岩波新書)，pp.73-79，1992.
- 18) 環境庁：平成11年度 環境白書 (総論)，pp.429-433，1999.

- 19) 国土交通省，都市・地域整備局ホームページ：
<http://www.mlit.go.jp/index.html>：平成12年度下水道における内分泌攪乱化学物質(環境ホルモン)に関する調査の結果について，平成13年5月9日
- 20) 池口孝：廃棄物の埋立処分に係る地下水汚染問題とその対応，地下水学会誌，Vol.39，No.3，pp.187-199. 1997.
- 21) 経済産業省：平成12年工業統計速報，平成13年9月20日.
- 22) 高橋忍，臼井康雄：地盤環境汚染の修復，揮発性有機塩素化合物による土壌・地下水汚染の修復技術について，環境化学，Vol.5，No.1，pp.1-16, 1995.

第 2 章 既往の研究

2.1 揮発性有機塩素化合物について	II-1
2.1.1 揮発性有機塩素化合物の種類	II-1
2.1.2 揮発性有機塩素化合物の製造と用途	II-2
2.1.3 揮発性有機塩素化合物の物理化学的性質	II-3
2.1.4 揮発性有機塩素化合物の生態影響と疫学的特徴	II-3
2.2 VOCs による地盤汚染について	II-5
2.2.1 日本の地盤汚染状況	II-5
2.2.2 揮発性有機塩素化合物の地中での形態	II-6
2.3 地盤汚染修復技術	II-8
2.3.1 封じ込め (Isolation)	II-8
(1) 鉛直しゃ水壁 (Vertical Liner)	II-8
(2) 原位置ガラス固化法 (In-situ Vitrification)	II-10
2.3.2 分解技術 (Decomposition)	II-10
(1) 熱分解 (Thermal Decomposition)	II-11
(2) 光酸化 (Photo Oxidation)	II-11
(3) 酸化還元 (Oxidation-Reduction)	II-12
(4) 微生物処理 (Bioremediation)	II-13
(5) その他	II-15
2.3.3 分離技術 (Separation)	II-16
(1) 真空抽出 (Vacuum Vapor Extraction)	II-16
(2) エアースパーキング (Air Sparging)	II-17
(3) 熱脱着 (Thermal desorption)	II-17
2.4 第2章のまとめ	II-18
参考文献	II-20

2. 1 揮発性有機塩素化合物について

2. 1. 1 揮発性有機化合物の種類

揮発性有機化合物（Volatile Organic Compounds：VOC とよぶ）は、沸点が低く、常温における蒸気圧が高い液体状の有機化合物である。例えば、低位の炭化水素、低位のアルコール、その他多くの溶媒等がそれに属する。WHO（世界保健機構，World Health Organization）の規定では、塗料や接着剤等に含まれる有機溶剤が主たるもので、環境に対しては光化学スモッグなどの大気汚染、水質汚濁、悪臭、環境ホルモン等の問題を引き起こす有害物質である、とある¹⁾。そして、表 2.1 に示す 4 段階の沸点によって分類されている。表 2.2 に代表的な VOC の沸点を示す。

表 2.1 WHO による分類¹⁾

記 述	略 記	沸点範囲 ^{*1}
超揮発性有機化合物 Very Volatile Organic Compounds	VVOC	0℃以上～50 以上～100℃
揮発性有機化合物 Volatile Organic Compounds	VOC	50～100℃～240～260℃
半揮発性有機化合物 Semivolatile Organic Compounds	SVOC	240～260℃～380～400℃
粒子状物質 Particulate Organic Matter	POM	380℃以上

※1：極性化合物の場合、沸点範囲は高い側をとる。

表 2.2 代表的な VOC の沸点¹⁾

分類	物質名	分子量	沸 点
VVOC	ホルムアルデヒド	30	－19.2℃
VOC	トルエン	92	110.7℃
	キシレン（混合物）	106.2	137～144℃
	ベンゼン	78	80.1℃
	スチレン	104.1	145.1℃
SVOC	リン酸トリブチル(TBP)	266	289℃
	フタル酸ジオクチル(DOP)	391	370℃
POM	リン酸トリクレシル(TCP)	368	420℃
	クロルヒリホス	350.6	－
	ホキシム	298.3	102℃
	ピリダフェンチオン	340.3	－

本論文でいう揮発性有機塩素化合物 (Volatile Organic Chloride Compounds : VOCs とよぶ) は、揮発性有機化合物 (VOC) のうち、脂肪族および芳香族炭化水素化合物に塩素原子が共有結合で1つ以上結合したものであり、かつ沸点が比較的低い化合物をいう。表 2.3 には、1997 年 3 月「水質汚濁に係る環境基準」(環境庁告示) による「人の健康の保護に関する環境基準 (公共用水域及び地下水) の中、10 種類の VOCs のみを記す。

2. 1. 2 揮発性有機塩素化合物の製造と用途

日本における VOCs の製造量は、1,2-ジクロロエタン (1,2DCA) と塩化ビニルの両物質が年間 200 万トンあまり生産されている (第 1 章の図 1.3)。塩化ビニルは、ポリ塩化ビニル (塩ビ) の原料である。1,2DCA も塩化ビニルの原料であるが、溶剤としても用いられている。1,1,1-トリクロロエタン (MC) は年間約 10 万トンほど生産され、洗浄用の溶剤や代替フロン原料として使用されてきた。しかし、オゾン層破壊物質として生産・使用が禁止された²⁾。

トリクロロエチレン (TCE) とテトラクロロエチレン (PCE) は年間数万ト

表 2.3 「水質汚濁に係る環境基準」の VOCs

項 目	基準値 (mg/L)
ジクロロメタン	0.02
四塩化炭素	0.002
1,2-ジクロロエタン	0.004
1,1-ジクロロエチレン	0.02
シス-1,2ジクロロエチレン	0.04
1,1,1-トリクロロエタン	1
1,1,2-トリクロロエタン	0.006
トリクロロエチレン	0.03
テトラクロロエチレン	0.01
1,3-ジクロロプロペン	0.002

表 2.4 VOCs の物性値一覧³⁾

化 合 物	略 号	分子量	比重	沸点	溶解度	蒸気圧	ヘンリー定数
		-	-	℃	g/100g	mmHg	
ジクロロメタン	DCM	84.9	1.325	40.1	13.2	349	2.68
四塩化炭素	CT	153.8	1.592	76.5	0.08	90	30.4
1,2-ジクロロエタン	1,2DCA	98.96	1.253	83.5	0.83	61	9.77
1,1-ジクロロエチレン	t-DCE	96.94	1.213	60.3	0.35	495	-
シス-1,2ジクロロエチレン	c-DCE	96.94	1.284	47.5	0.63	200	3.37
1,1,1-トリクロロエタン	MC	133.4	1.338	74.1	0.07	16.7	1.2
1,1,2-トリクロロエタン	1,1,2TCA	133.4	1.441	113.8	0.442	100	8.0
トリクロロエチレン	TCE	131.4	1.461	87.2	0.11	60	11.7
テトラクロロエチレン	PCE	165.8	1.623	121.2	0.015	14	28.7

ンが生産されてきた。TCE は金属関連産業や半導体産業などの洗浄剤として用いられ、PCE はドライクリーニングや金属等の脱脂洗浄、さらにはフロンガスの合成原料として用いられてきた。しかし、フロンガスの生産規制や第二種特定化学物質への指定などによって生産・使用は伸びどまっている。

表 2.4 に 9 種類の VOCs の物性値一覧を示す³⁾。

2. 1. 3 揮発性有機塩素化合物の物理化学的性質

(1) 比 重

表 2.4 の 9 種類は有機化合物であり、炭化水素化合物の炭素に塩素が一個以上結合したものである。塩素原子の原子量が大きいために、これらの化合物は全て水よりも比重が大きい。

(2) 沸 点

9 種類の化合物の沸点は、1,1,2-TCA と PCE の 2 種類の化合物を除いて 100℃ 以下である。分子量が大きくなると沸点も大きくなる傾向にある。

(3) 溶解度

VOCs は塩素原子を 1 個以上含んでいるために分子は極性を示す。よって、比較的水に溶解しやすい性質があるが、分子量が大きくなると溶解度は低下する傾向にある。しかし、塩素分子の配位する場所によって溶解度が大きく異なることが分かる。

2. 1. 4 揮発性有機塩素化合物の生態影響と疫学的特徴

表 2.4 に示す 9 種類の VOCs は、自然に存在する化合物でなく、生活の便利さのために人工的に製造されたものである。このような物質で汚染した地盤および地下水の危険度を判定するために基準を定める必要がある。

上述のように、9 種類の VOCs は揮発性があり、水にも溶解し、さらに水よりも重いために地下に浸透した場合は深層部へ移動する性質があることが予想される。環境的には揮発したガス態の VOCs を人間が吸引した場合の危険性と水に溶解した VOCs を生物が摂取したとこの危険性を考える必要がある。

一般に、化学物質の毒性は、動物実験等による毒性試験とヒトの疫学的調査から決めている。毒性情報としては、急性毒性、変異毒性、短期毒性、長期毒性、がん原性、催奇形性、生殖毒性、免疫毒性、体内動態等がある。さらに、発がん性の評価は IARC (International Agency for Research on Cancer: 国際がん研究機関) の発がん性評価に基づいている。それは表 2.5 の 5 段階表示である。日本でもこの分類を用いている。

表 2.5 IARC による発がん性評価⁵⁾

区分	内 容 説 明
1	人に対して発がん性を有する化学物質（人に対して発がん性を示す事例が十分にあるもの）
2 A	人に対して発がん性を示す可能性が高い化学物質（人に対する発がん性を示すデータが限られ、実験動物に対して発がん性を示すデータが十分あるもの）
2 B	人に対してたぶん発がん性を示す可能性がある化学物質（人に対する発がん性を示すデータが限られ、実験動物に対して発がん性を示すデータが不十分なものの）
3	人に対して発がん性によって分類できない化学物質（人に対する発がん性を示すデータが不十分で、実験動物に対して発がん性を示すデータも不十分か限られているもの）
4	人に対して発がん性がない可能性が高い化学物質（人及び実験動物に対する発がん性がないとするデータがあるもの）

この分類のうち、1 と 2 A についてはⅠ類、2 B についてはⅠ類またはⅡ類（非遺伝子障害性と判断することが妥当な場合にⅡ類適用）、3 についてはⅡ

表 2.6 WHO 飲料水水質ガイドラインの算定クライテリア⁶⁾

化合物	経口半数致死量	最大無作用量 ／最小作用量 (LO)	許容1日摂取 量	不 確 定 係 数	発がん性の評価
	mg/kg体重	mg/kg体重	μg/kg体重	-	IARC USEPA
ジクロロメタン	ラット 2,121 マウス 1,987	6	6	1000	2B B2
四塩化炭素	ラット1000-12000 マウス1000-12000	1	0.71	1000	2B B2
1,2-DCA	ラット 680 ウサギ 860	10 ⁻⁵			2B B2
1,1-DCE	ラット 200-1800 マウス 200	LO 9	9	1000	3 B2
c-1,2DCE	ラット（シスとトランスの混合物）770 マウス 1987	17	17	1000	D
MC	数種の動物 5700-14300	1365mg/m ³	580	1000	3 D
1,1,2-TCA	マウス（雄） 497 マウス（雌） 378				3 C
TCE	ラット 4920	LO 100	23.8	3000	3 B2
PCE	ラット 3000-4000 マウス8400-10300	14	14	1000	2B B2

類またはⅢ類（発がん性考慮必要性が高いと判断される場合にはⅡ類適用）、4についてはⅢ類、と区別することを基本としている。

WHO が飲料水で出しているガイドラインを表 2.6 に示す⁶⁾。

この表の中で、不確定係数とは、動物種間の差異、個体間の差異、実験期間の短さ、胎児に対して奇形を起こしたり発がん性に関与している場合等の影響の深刻さ、に対してはめられる係数である。総積算数が 10,000 を超えた場合は、不確定性が高いので暫定値としている。また、発がん性の評価のところは、IARC と USEPA（米国環境局）の評価値を示した。このデータから、許容一日摂取量（TDI）が一番小さいのは四塩化炭素の $0.71 \mu\text{g/kg}$ 体重で、一番大きいのは MC の $58,071 \mu\text{g/kg}$ 体重である。また、発がん性はそれぞれ IARC の 2B と 3 レベルであり、「疑わしい」程度リスクをもっている化合物である。

2. 2 揮発性有機塩素化合物による地盤汚染について

1982 年に実施された地下水の全国的な概況調査（対象：全国 15 都市、井戸 1,360 本）の結果、TCE、PCE の 2 物質がそれぞれ 3 割近い井戸から検出され、それぞれ 3、4 % の井戸において WHO の飲料水水質ガイドラインを超過していることが判明した。1984 年に TCE 等の暫定指導指針を定め、行政指導が行われた。1989 年には、地下水汚染を未然防止する観点から水質汚濁防止法を改正した。この時、都道府県は地下水の水質の汚染の状況を常時監視する義務付けを行った。さらに、1996 年に再度水質汚濁防止法が改正され、都道府県知事は、汚染原因者に対して浄化措置ができる水質浄化措置命令制度が創設された。なお、1997 年 3 月には地下水に係わる環境基準が告示された。

前項にも述べたように、VOCs はほとんどが合成化学物質であって、自然に存在するものではない。したがって、これらの化合物が自然界に混入することによって自然の生態系を変える可能性があることが指摘され始めた。このような恐れが指摘されはじめて、環境省（当時、環境庁）は、1970 年より定点観測を始めた。

2. 2. 1 日本の地盤汚染状況

吉田によると、1982 年 10 月 6 日付け「日本経済新聞」に、東京都府中市の水道水用井戸から 930ppm の TCE が検出されたと報道している⁷⁾。これを受けて環境庁（当時）は全国規模で調査して、VOCs で地下水が汚染されているこ

とが明らかとなったが、特定の市町村は公表しなかった。その後、1983 年末に兵庫県太子町の水道水源井戸から TCE で汚染されていることが判明した。これは、東芝半導体工場によるものである。汚染源である建屋も特定され汚染土は除去されたが、地下水汚染は継続している⁸⁾。

山本等は、近畿地方の水系における低沸点有機塩素化合物について、1970 年代後半と 1990 年前後の比較を行っている。それによると、1970 年代は、淀川および大和川水系では、流域に点在する高濃度点源からの負荷が水系に直接反映していたが、1990 年前後になると、本川の分布はほぼ均一になっていた。TCE と PCE の生産量は横ばいであって、MC の生産量が急激に増加しているにも関わらず、1990 年前後の水系では 1970 年代に比べて極端に低い値を示していた。これは、基準値の設定とそれに伴う環境への放出量の減少によるためと結論つけている⁹⁾。

近藤らは、1980 年のはじめから、多摩地区の地下水汚染に関して調査している。その結果、TCE は、5 年間でほとんど変化していないが、PCE と CT に関しては増加傾向にあった。1,1-DCE は TCE および CT と濃度相関があり、c-1,2-DCE は TCE と PCE との相関が見られた。このことから、DCE 類は PCE の分解生成物であることが類推できた、という¹⁰⁾。

福岡市は、1988 年の環境庁の調査を受けて 1989 年から市独自にクリーニング店からの PCE に注目して地下水、土質、地表ガス等を継続して測定した結果、①汚染源はクリーニング店であり、②汚染範囲は地下水の流向と一致しており、③高濃度に汚染した土は狭い範囲に限られていたことが分かった¹¹⁾。

上記に示したように、VOCs で汚染された地盤および地下水は、全国レベルに広がっていることが判明した。その形態もかなり分かっているが、次にこれらの汚染物質がどのように広がり、汚染しているかを調べた。

2. 2. 2 揮発性有機塩素化合物の地中での形態

MC, TCE および PCE は、機械、金属、電子部品の脱脂洗浄剤またはドライクリーニング用洗浄剤として、クロロホルムと CT はフロンの原料として大量に使用されている。したがって、環境に放出される割合は、MC, TCE および PCE が 90%以上、クロロホルムと CT は 5~10%と見積もられている¹²⁾。

大気に放出された VOCs は、降雨などで地表面に戻り地中に浸透して地下水に混入する可能性はあるが、その割合はそれほど多くないと考えられる。洗浄に使用された VOCs は、廃液として集められ貯留している時点で地下に広が

ったものと考えられる。VOC が地下に浸透して地下水を汚染する現象に関しては多くの研究があるが、不飽和帯と帯水層での挙動に関するものが多い¹³⁾。不飽和帯では、VOC は比重が水よりも大きいため、垂直に浸透する。このとき、VOCs は土粒子の表面に付着し、吸着水に溶け込んだりして不飽和帯に残留しながら地下水面に到達する。不飽和帯に残留する量は、そこを構成する堆積物の粒度分布、固結度、含水比や土の種類によって異なる。粘土層などは砂礫層に比べて多量の汚染物質を貯留する。不飽和帯に残留した VOCs は、徐々に地下深部に浸透するが、揮発性が高いため気相へ気化し、地下で空気とともに移動する。

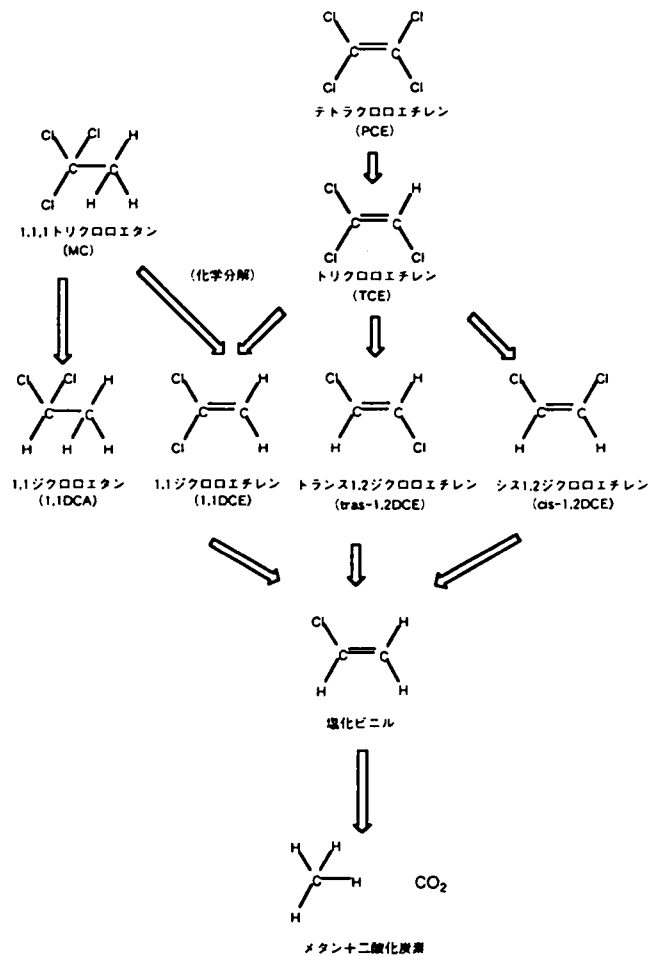


図 2.4 揮発性有機塩素化合物の分解過程¹⁶⁾

帯水層に達した VOCs は粒状となって溶け込み、地下水中を落下すると同時に、地下水の流れに乗って移動する。そして、難透水層に達すると塊状となってマウンドを形成する。神野らの研究では、難透水層の勾配が 1/100 以上あると塊状で移動することを確認している¹⁴⁾。

地盤に貯留している VOCs は嫌気性状態にあることから、微生物では分解しないと思われていたが、1985 年以降は分解速度は遅いが分解されるという報告がある¹⁵⁾。その結果、図 2.4 に示すような脱塩素化反応が生じることがわかった¹⁶⁾。

Vogel らの研究では、TCE の生分解では、c-1,2-DCE の生成割合が高いとされている。地下水中の DCE 類の一部は TCE の微生物による分解生成物と考えられる¹⁷⁾。

2. 3 地盤汚染修復技術

米国のスーパーファンドによって汚染サイトで修復裁定 (Record of Decision : ROD) により修復技術として採用された技術は、既存技術が 335 例、新技術が 263 例であった。それによると、実用化技術のうち固化／安定化が一番多いが焼却もかなりの件数がある。さらに、最新技術のうち真空抽出法が一番多く、次にバイオレメディエーションが多いのが注目される。

修復目的からみると、修復技術は、①拡散防止技術、②無害化处理技術、③物理的回収技術に分別される¹⁸⁾。これらを技術原理に対応させると、①封じ込め、②分解技術、③分離技術に大別され、それを表 2.7 に示す¹⁹⁾。

表 2.7 地盤汚染修復技術の一覧¹⁹⁾

大分類	小分類	細分類	A	B
封じ込め	① 遮断壁による封じ込め		—	—
	② 安定化、／固化		165	—
分解	① 焼却	敷地外	92	—
		敷地内	68	—
	② 原位置ガラス固化		3	—
	③ 光酸化		—	—
	④ 脱塩化技術		5	—
	⑤ 触媒分解		—	—
	⑥ バイオレメディエーション	スラリー	35	4
		固相処理	—	—
		地表処理	—	—
		その他	—	—
分離		原位置	26	2
	① 土壌洗浄	搬出洗浄	20	—
		原位置洗浄	20	7
	② 真空吸引		107	102
	③ 溶媒抽出		5	—
	④ 熱分離		32	18
	合 計		598	135

注：A：スーパーファンドサイトでの適用事例数

B：VOC を含む地盤の修復事例

これらの事例を見てもわかるように、1992 年度の米国においては VOC 汚染地盤に関してはほとんどが真空抽出法 (Soil Vapor Extraction) (76%) であることがわかる。その他、熱分離 (Thermal Destruction) (14%)、土壌洗浄 (Soil Washing) (5%) で、バイオレメディエーション (Bioremediation) はまだ 5 %

程度の実績しかなかった。しかし、現状ではかなり多くの修復サイトではバイオレメディエーションが採用されている。

以下には、特に VOC 汚染地盤の修復に関する技術を述べる。

2. 3. 1 封じ込め (Isolation)

(1) 鉛直しゃ水法 (Vertical Liner)

封じ込め技術の中には、しゃ水壁と安定固化技術があるが、VOCs 汚染地盤に関しては安定化処理がほとんどないために、しゃ水壁技術に関してのみ述べる。

原理として原位置で鉛直しゃ水壁を構築して、地下水をしゃ断して汚染範囲を広げない方法である。しかし、封じ込めた後、降雨対策が必要となる。降雨対策として、閉め切った範囲の上空にテント等で覆う方法や粘土や樹脂シートで地下に降雨が達するのを制御する方法がある。

鉛直しゃ水工の種類は、表 2.8 に示すような方法がある。

鋼矢板の透水性に関して木下らの研究があり、鉛直継手部の透水係数の評価を設定し、全体の透水係数を算定する式を実験的に導いている²⁰⁾。

SMW 工法および TRD 工法の施工および壁としての透水係数の評価など、多くの研究がある。特に、ソイルモルタルにベントナイトを混入して難透水性壁を造る研究も多い²¹⁾。

アスファルト連続壁は、ソイルモルタルの中にアスファルトを混入して低透水係数を期待したものである²²⁾。

以上のような鉛直しゃ水技術は、汚染物質が水平方向へ広がるのを防止するのに有効であるが、鉛直方向への広がりに対しては効果を発揮しない。さら

表 2.8 封じ込め方法

種 類	内 容
鉛直矢板工法 (シー トウォール)	鋼製およびプラスチック製矢板を鉛直に地盤に打ち込み、地下水の流れをしゃ断する方法
スラリーウォール	ベントナイト等の止水性の高い粘性材料で鉛直しゃ水工壁を充填する方法
SMW 工法*1	セメントミルクを原位置で攪拌する方法
TRD 工法	シームレスの連続地下壁工法
RC 連続壁	泥水によって鉛直壁を掘削したあと、コンクリートで置換して、地下壁を構築する方法
アスファルト連続壁	泥水によって鉛直壁を掘削したあと、アスファルトとセメントを混合して、止水性の高い壁を構築する方法

*1 : Soil Mixing Wall の略

に、しゃ水材に使用しているソイルモルタルやアルファルトの耐久性に関しては、まだ十分な研究がなされているとは言えない。

(2) 原位置ガラス固化法 (In-situ Vitrification) ²³⁾

原位置で、地盤中に2本以上の電極を設置し、その電極間に電流を流して地盤の電気抵抗によって発生する熱が地盤を融点以上に上昇して間隙水、汚染物質を除去すると同時に汚染地盤をガラス化してしまう方法である。この工法適用にあたり、汚染地盤周辺の地下水を低下する必要があること、発熱によって蒸発する間隙水や有機物を捕集するための捕集装置、さらにはガス化した汚染物質を浄化する装置が必要となる。この処理によってガラス化した地盤は収縮するために地盤沈下が生じる。しかし、土粒子がガラス化するために、地盤中には有機物は残存しなくなり、重金属等はガラス体のなかに封じ込められ、無害化処理としては完成度が高い。

2. 3. 2 分解技術 (Decomposition)

VOCs を直接分解する方法である。VOCs は、気体状態、液体状態、そして水に溶解した状態が考えられる。その他の状態として土に吸着あるいは付着した状態も考慮する必要がある。

分解方法には、汚染土や液体状態あるいは気体状態の VOCs を直接高温状態にさらし、水、炭酸ガス、そして塩素（あるいはハロゲン）ガスにする方法と、炭素原子と塩素原子の共有結合を切断する方法がある。前者は、燃料で高温にした中に投入することで処理できるが、処理方法によって熱効率等が変わる。後者は、結合を切断するために触媒を使用したり、還元物質を混入して光エネルギー等で切断することもある。

以下に、それらの技術の現状を示す。

(1) 熱分解 (Thermal Decomposition)

この方法には、加熱法、触媒加熱法、そして熱化学還元法がある。

室内燃焼試験では、今川らは、TCE のような VOCs は難燃性であるために、水素／塩素比と空気比が重要であると予測して実験を行った結果、空気比が低いと一酸化炭素や低炭化水素化合物の生成が見られ、空気比が高いと四塩化炭素や PCE などが生成した。これは火炎が不安定になるためと考えられる ²⁴⁾。この実験では、実火炎の温度が記載されていないので、実用に移行するには問題が多い。

中村らは、有機ハロゲン化合物が混合したベンゼン、トルエンの燃焼実験

を行った結果、PCE は 500℃ ぐらいから急に分解を開始し、800℃ でほとんどが分解された。しかし、温度の上昇とともにホスゲンと塩化水素の発生が増えた。しかし、この生成量はわずかであるため、廃ガス処理で対応できる濃度であった²⁵⁾。

実規模の燃焼加熱法の報告は米国にあり、技術的に評価されている。RCBI (Rotary Cascading Bed Incineration) という加熱炉を用い、790℃ 以上で加熱して分解した報告がある²⁶⁾。VOCs で 99% 以上の分解率であったとある。

さらに、触媒を使用して低温で分解する技術が触媒加熱法である。触媒としてはクロムを注入した酸化アルミニウムが使用されており、450℃ 以下で加熱することにより 99% 以上の除去率を得た²⁷⁾。

熱化学還元法の原理は、高温 (850℃ 以上) で VOC や VOCs は水と接して、まず、脱塩素 (ハロゲン) 化反応をし、その次に低分子の有機化合物に分解する。この方法も前者も処理対象物質は気体であり、ガス化した汚染物質を分解することにある。

(2) 光酸化 (Photo-oxidation)

酸化チタン (TiO_2) や ZnO , CdS などの半導体粉末に光を照射すると、その表面に酸化力や還元力を生じることが以前から知られている。有害物質の分解処理では、排気ガスの SO_2 などの酸化分解事例が古い。低沸点有機塩素化合物の分解では Ollis らや田中らの研究がある²⁸⁾。分解の原理は、低沸点有機塩素化合物が溶解した水に粉体状の TiO_2 を懸濁させ、特異波長の照射する。反応の結果、生じる分解生成物は炭酸ガスと塩酸であり、懸濁水は弱い酸性を示すようになる。

その他に紫外線気相分解法がある。原理は、気相中の PCE, TCE が紫外線エネルギーを吸収して C-Cl 結合を開裂し、塩素ラジカルを形成する反応を利用したものである。しかし、この分解法では、炭酸ガスと塩化水素にまでは酸化できない。

特徴としては、

- ① 室温での反応が速く、高濃度でも分解が可能である。
- ② 紫外線のみで酸化剤が不要。
- ③ 不飽和化合物の分解速度は速いが、飽和化合物の分解は遅い。

④ 副生成物は塩化カルボニル、ハロアセチルクロライド等はアルカリ溶液で吸収できる。

(3) 酸化還元法 (Oxidation-Reduction)

化学的に分解する方法として、①紫外線照射下でオゾン酸化、②過酸化水素によるオゾン酸化さらに③鉄による還元分解がある。以下に、それらの内容を示す。

①紫外線照射下でオゾン酸化

難波らの研究によると、MC はオゾン単独では PCE や TCE に比べて分解しにくいことがわかり、さらに紫外線を照射してもその傾向はかわらなかった。

②過酸化水素によるオゾン酸化

紫外線照射が効率が悪いことから、過酸化水素を用いると、PCE と TCE は 99%、MC は 87% 除去された。

③鉄による還元分解

金属鉄はゼロ価であることから、PCE や TCE を還元分解することが知られている。先崎らの研究によると²⁹⁾、ゼロ価の鉄が水中にあるとき、鉄粒子表面は分極され有機塩素化合物がカソード側で脱塩素反応（還元反応）を生じ、アノード側では鉄イオンが生じて、水側に溶解する（酸化反応）ことを発見した。最終的な分解生成物はエチレンやエタンガスと水素ガスである。しかし、この反応には水の pH 等が大きく影響することと、鉄の耐久性が問題とされている。浄化方法としては、透過性の地下壁やファネル&ゲート法による浄化が注目を集めており、欧米では多くの実績がある³⁰⁾。

④その他

- 1) 水酸化ジルコニウムから調整したシリコニア系触媒を用いた TCE の接触分解の実例がある。ラボ実験では、TCE の初期濃度を 1% として、温度をあげたとき、300℃では 83.5%、400℃では 98.5%、そして 500℃では 99.9% 以上の分解率が得られた。

実機における運転状況は、試験と同様の結果がえられている。しかし、問題は、触媒の耐久性であり、時間とともに分解能力は低下するが、ジルコニア系触媒は 700 時間の連続使用に耐えることができた。また、副生成物として PCE が微量生成したが、塩化カルボニル等の有害物質は生成しなかった。

- 2) 超音波照射

室内試験であるが、趙らは 25℃の雰囲気中で水に溶解した有機塩素化合物（CT、クロロベンゼン類、クロロフェノール類、クロロアセトアルデヒド

類)に超音波を照射して分解速度を調べた。その結果、蒸気圧や溶解度によってその分解速度は異なり、分解速度は精度は悪いが予測できるという。分解のメカニズムは、照射によって発生した熱と水から生成した OH ラジカルによると推測される³¹⁾。

3) アタパルジャイト³²⁾

TCE はアタパルジャイトを触媒として 450℃で 90%以上、PCE では 500℃で 83%の分解率であった。分解生成物からは炭酸ガスと一酸化炭素ガスが検出され、1,1-DCE は微量検出された。また、塩化水素ガスは検出されておらず、安全性の高い分解処理であると考えられる。

(4) 微生物処理 (Bioremediation)

1988 年の環境庁の全国調査から、PCE、TCE および TCA による汚染はもとより 1,1-DCE、c-1,2-DCE および t-1,2-DCE らも高い検出率であった。その理由として、後者の検出は前者の生物的分解または非生物的分解が関与しているものと考えられた³³⁾。日本では八木らがその分解メカニズムの研究でリードをとり、次第に明解になりつつある。

PCE の分解に関しては矢口らの研究があり、嫌気性条件下で DCE 類、特に c-1,2-DCE を最終分解生成物とした分解メカニズムの報告がある³⁴⁾。

TCE に関しては森山らの報告がある³⁵⁾。TCE を使用した工場内の土で分解実験を行い、c-1,2-DCE にまで分解されたことを確認した。

TCA に関しては、早い時期に Parson らが帯水層地盤中で 1,1-DCE に分解されることを示した³⁶⁾。また、八木らは蓮田から採取した土で微生物分解することを確認している³⁷⁾。Vogel らは、嫌気性条件下で培養した微生物で TCA から DCA と CA が生成することを報告した¹⁷⁾。小松らは、下水汚泥の消化汚泥で TCA から DCA と CA に分解することを示した³⁸⁾。

生物分解に関しては、これまでにメタン資化細菌のもつメタンモノオキシゲナーゼ (MMO)、トルエン資化細菌のもつトルエンモノオキシゲナーゼ (TMO) とトルエンジオキシゲナーゼ (TDO)、硝化細菌のもつアンモニアモノオキシゲナーゼ (AMO) が TCE を分解するとして知られている。さらに、遺伝子組換え技術を利用して、自然微生物よりも高い分解能をもつ細菌の開発が盛んである。

次に、それぞれの微生物の種類による特徴を示す。

1) 自然微生物による分解

自然地盤から単離されたグラム陰性のかん菌であり、*Pseudomonas putida* TOL1 と名つけられた TCE 分解菌がある。この菌は、トルエンガスで誘導することによりガス状の TCE を分解するが、分解率は 28% ほどと低い。

さらに、*Pseudomonas putida* TOL1 と *E. coli* の組換え体を作成し、TCE を分解したところ、50 時間で約 60% 分解した。初期分解速度は *E. coli* の方が速いが、約 20 時間で分解反応は停止した。

このようにトルエン資化細菌およびその組換え体による研究が進められているが、除去率はまだ低く、トルエンの使用量も多い。したがって、組換え体による分解は魅力があるが、活性の維持やリアクター内への保持法が問題である。

2) フェノール分解菌による分解

フェノール分解菌は、地盤や水中に普遍的に存在する。上記の菌と同様に土から単離した *Pseudomonas putida* BH による TCE の分解を、初期濃度 10, 20, 50ppm で行ったところ、ほぼ初期濃度の 3 倍の塩素イオンが検出されたことから、ほぼ 100% 分解することが判明した。

しかし、この浄化方法では、現在使用が禁止されているフェノールを地盤に添加しなければならないこととなるために、かえって浄化を疎外していることになる。そこで、*E. coli* に組換えした菌体を作成し、TCE の分解を行ったところ、フェノールを誘導しなくても分解できることが判明した。しかし、遺伝子組換え菌による解放系利用が法的に規制されているため、閉鎖系での試験によりリスク評価を経て、in situ での利用が検討されるべきであろう。

3) シロアリ腸内由来菌による分解

タカサゴシロアリ (*Nasutitermes takasagoensis*) の腸内細菌からフェノール分解細菌を単離した。それは、KK01 と名つけられた *Pseudomonas ccepacia* に属す菌であることが判明した。この菌によるフェノールの分解経路は、オルト開裂でコハク酸、メタ開裂でピルビン酸が生成した。

この菌で、初期濃度を 5, 15, 50ppm として分解したところ、50ppm のときは分解率が 50% にとどまった。分解能は、ほとんど 1 日で活性を失った。この後、この活性を持続させる工夫とともに、実地盤でのスケールアップが必要である。

4) メタン資化性菌を用いたバイオリアクター

メタン資化性菌 M 株 (*Methylocystis* sp. Strain M, 以下 M 株と称す) は、国立環境研究所が日本国内の地盤から単離したメタン資化性菌のうち、もっとも高い TCE 分解活性を示した菌である。

20L 容量のガラスカラムリアクター内に固定菌を投入し、脱塩素水道水に TCE を添加した溶液と通し、メタンガスを通気した。初期は TCE 濃度が 0.1~0.2mg/L の処理水が得られたが、活性が徐々に低下し、17 日目には回復が困難となった。

日本における実用例は少ないが、米国で適用例の多い技術である。これは、おそらく油汚染地盤に対する浄化が多く含まれているためと思われる。

この技術の浄化メカニズムは、土の中に汚染物質を分解する菌体を入れ、そして栄養源と空気を送ることで菌体の増殖をはかり、浄化をするものである。したがって、有効な菌体を見つけることが重要な研究となる。しかし、土中を常に所定の菌体が増殖する環境に維持することは非常に困難で、他の雑菌の繁殖により、有効な菌体の増殖が妨げられることがある。

以上、微生物による VOCs の分解に関する現状を示したが、この技術は日進月歩の感があり、急速にその技術が開発されている。基本的には地盤より単離した無害な微生物を培養して分解し、分解生成物はもちろん無害である必要がある。しかし、微生物には栄養源が必要で、注入してやる必要がある。これらによる汚染も十分考慮して、室内はもちろん現場の浄化技術が進歩する必要がある。

(5) その他

VOC ではないが、生石灰を用いて PCB を室内で分解する試みがある。室内試験であるが、生石灰を用いて PCB を分解処理する方法がある。永瀬は PCB で汚染した土に生石灰を添加・混合し、PCB が分解することを確かめた。この方法は賛否両論ある中、フライアッシュやシリカゲルを混入すると分解率が上昇している。しかし、分解生成物を確認していないことから、どのような反応が生じているかは未確認である³⁹⁾。

2. 3. 3 分離技術 (Separation)

前項では、VOCs を土粒子から分離したあと、気体状態あるいは液体状態で分解する技術を概観した。つぎには、汚染地盤から汚染物質を分離する技術に関して述べる。

(1) 真空抽出技術 (Vacuum Vapor Extraction)⁴⁰⁾

揮発性物質に対して非常に有効な技術である。浄化原理は、TCE などの原液とガス態との間に濃度の平衡が保たれ、このガス態を取り除けば外部から汚染されていない空気が地盤粒子間隙を満たし、さらに新しい平衡が成立して空気への揮散が促される。この操作を連続的に行うのがこの技術である。

適用にあたっては、図 2.7 に示すように、地下水低下井戸 (Groundwater Well) と抽出井戸 (Vapor Extraction Well) の設置から始まる。抽出ガスの中には地下水が含まれている場合があるので気液分離を行った後、ガス態を活性炭吸着で捕獲して回収する。井戸の影響半径を、米国では、経験的に砂礫層の透気性のよい土質では 7~15m、透気性の悪い粘性土層では 4~10m と目安にしているが、日本では

粘土層での適用例が少ない。さらに、この方法の欠点は、時に地盤沈下を生じることがあることである。したがって、対象地盤の周辺の地盤調査を綿密に行う必要がある。

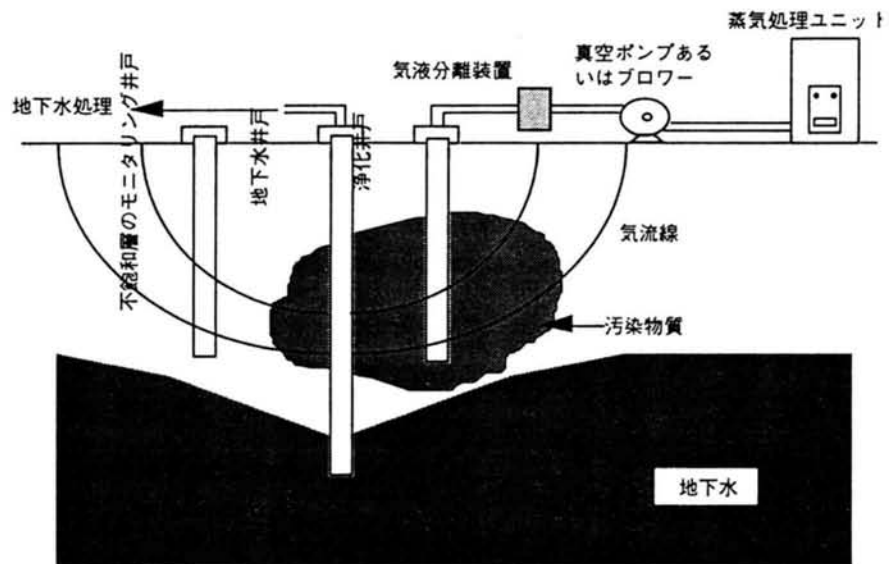


図 2.7 真空抽出法モデル図

この方法は、原位置での浄化方法と汚染地盤を掘削して場内で盛土し、盛土下部に吸引パイプを設置して浄化する方法がある。

(2) エアースパージング (Air Sparging)

本技術は、前真空抽出技術の類似の技術といえる。本技術の場合は、地下水を積極的に下げないで、汚染物質濃度の高い部分から圧縮空気を注入し、汚染地盤に空気道を形成することによって汚染物質を気体状態として上方から吸引する方法である。空気を地盤中に入れることから好氣的になることで、微生物の繁殖にも役立てることができ、また、温風を吹き込むことによって蒸気圧を上げることもできる。

(1) と (2) はいずれも地盤は透気性のよい砂地盤や礫質地盤を対象とする。粘性土のように透気性が低い場合は、効果は低下する。

(3) 熱脱着 (Thermal desorption) ⁴¹⁾

汚染土を加熱して分離する方法は、プラント法と原位置法がある。プラント法では、前述の Rotary Cascading Bed Incinerator (RCBI) のような熱脱着装置に汚染土を入れ、熱によって汚染物質を気化させることによって回収する方法である。大きく分けて、直接加熱する方法、間接的に加熱する方法、加熱したコンベアーの上で気化させる方法がある。加熱温度は 600℃ 程度である。回収した汚染物質は、活性炭で吸着したり、さらに燃焼して分解する方法がある。原位置法は、前述のエアスパーキングのエアの代わりに熱水や温風を注入する方法である。

日本では、中村が間接加熱型の多管式ロータリーキルンを用い、加熱温度 200℃、滞留時間 15 分程度で一日 28 トン処理した実績がある。TCE が初期 15mg/kg あった地盤をほとんど ND (検出限界以下) になるまでになった。排気ガスは活性炭で吸着して回収している ⁴¹⁾。

さらに、檜垣らは、生石灰を原位置で汚染土を混合することにより、地下水と混合した際に発生する水和熱で汚染物質が揮発することを確認している。この方法は、対象地盤の種類によらず汚染物質を除去できることが特徴である ⁴²⁾。

その他、(3) 溶媒抽出や (4) 土壌洗浄が重金属や油汚染地盤に対しての浄化方法としてあるが、VOC ではほとんど実績がないので、ここでは割愛する。

2. 4 第2章のまとめ

本章は、VOCs で汚染された地盤に関して、汚染の発覚経緯、汚染形態、浄化対策の米国の現状、さらには浄化方法の研究および実施に関する既往文献の調査である。以下に、それらをまとめる。

- (1) 米国では、ラブキャナル事件以来、スーパーファンド法によって汚染地盤の修復に関する法体系が確立し、汚染地盤の発見、対策処置、対策技術の開発、さらには責任体系が明確になった。
- (2) VOCs に汚染された地盤は、従来の公害問題とことなり、一般にハイテク汚染といわれ、半導体産業によることが明確になった。日本においても環境省の調査によって、大きく地下水が汚染されていることがわかり、その調査の徹底と対策が進められた。その結果、汚染箇所の発覚は年々増大している。
- (3) TCE や PCE によって汚染した地盤の調査の結果、製造されていない 1,1-DCE 等が検出されていることから、自然地盤中でも土質中に含まれている金属や微生物で分解されていることがわかった。
- (4) 浄化方法は、主として原位置浄化法と場内あるいは場外におけるプラント処理に分けることができる。そして、本章では、①汚染スポットを処理せずに汚染範囲を拡大しない「封じ込め法」、②汚染物質を分解して無害化する方法、③汚染土から汚染物質を分離する方法の3つの視点から主な処理方法を示した。
- (5) 「封じ込め」法では、鉛直しゃ水法と原位置ガラス固化法を示した。前者は、汚染物質の地下水での拡散を防止する方法で、鉛直しゃ水材が開発されているが、その耐久性については研究中である。ガラス固化法は、米国で開発された技術である。
- (6) 分解法では、ガス体および水溶液、さらに原液での分解が考えられる。ほとんどの技術がプラント処理であり、主として熱による分解が主流である。より低温で処理するために触媒等の研究もされている。微生物による浄化方法は、研究室内レベルでの研究は進んでいるが、現地盤での浄化対策法は米国などで試みられているが、日本では実施例が少ないのが現状である。
- (7) 分離法としては、揮発性物質が対象であることと、米国での実績も非常に多いことから、真空吸引法 (SVE) の技術を示した。この技術は、エ

アースパーキングやバイオベンチング法への適用も考えられている。しかし、これらの技術は透気係数の比較的大きい砂質地盤等への適用が可能であるが、粘性土へは困難とされている。この粘性土に対して適用された技術として、生石灰を原位置で地盤混合して、その水和反応熱によって蒸発を促進する技術が開発された。本論文がそれに該当する。

参考文献

- 1) WHO: Indoor air quality, Organic Pollutants, Euro Reports and Studies 111, 1987.
- 2) 経済産業省: 工業製品製造統計, 2001.
- 3) Mackay, D. and Wan Ying Shiu: A Critical Review of Henry's Law Constants for Chemicals of Environmental Interest, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol.10, No.4, pp.1175-1199, 1981.
- 4) 矢木修身, 内山裕夫: 微生物を活用した地下水汚染の浄化, 日本地質学会, 日本地質学会関東支部シンポジウム地下水汚染・地層汚染とその対策講演要旨集, pp.53-60, 1990.
- 5) (社) 日本水環境学会編集: 日本の水環境行政, p.27, ぎょうせい, 1999.
- 6) World Health Organization: Guidelines for Drinking-water (2nd ed. Vol.2), 1996.
- 7) 吉田文和: ハイテク汚染 (岩波新書), pp.131-132, 岩波書店, 1989.
- 8) 中牟田啓子, 小林登茂子, 松原英隆: 福岡市における有機塩素化合物による地下水汚染について, 環境化学, Vol.3, No.4, pp.717-727, 1993.
- 9) 山本耕司, 福島実: 低沸点有機塩素化合物による水汚染—淀川および大和川水系, 大阪市内河川, 大阪湾—, 環境化学, Vol.3, No.2, pp.239-251, 1993.
- 10) 近藤治美, 鈴木俊也, 矢口久美子, 大西和夫, 山岸達典: 多摩地区地下水中の揮発性有機化合物汚染に関する調査, 環境化学, Vol.4, No.1, pp.65-72, 1994.
- 11) 長瀬和雄, 栗屋徹, 村田正敏, 山井忠世, 前川統一郎, 平山利昌: 有機塩素系化合物による地下水汚染に対する調査と対策. 地下水学会誌, 第37巻, 第4号, pp.267-296, 1995.
- 12) 後藤薫, 福島実, 小田国雄: 低沸点有機塩素化合物による地下水汚染, 産業と環境, Vol.89, No.9, pp.40-47, 1989.
- 13) 中杉修身: 地盤環境汚染の現状とその対策 4. 汚染物質の土中・地下水中における形態, 土と基礎, 42-6, pp.63-70, 1994.
- 14) 神野健二, 上田年比古, 初井和朗, 大石秀人, 安田裕: テトラクロロエチレンによる地下水汚染についての水文地質学的考察, 地下水学会誌, 第28巻, 第3号, pp.113-125, 1986.
- 15) 八木修身, 松重一夫, 内山裕夫, 須藤隆一: 揮発性有機ハロゲン化合

- 物の生分解性について，国立公害研究所第2回土壌・地下水汚染シンポジウム報告，pp.69-79，1987.
- 16) 八木修身，内山裕夫：揮発性塩素化脂肪族炭化水素の微生物分解，5，pp.13-22，1989.
- 17) Vogel, T.M. , and McCarty, P.L. : Abiotic and Biotic Transformations of 1,1,1-Trichloroethane under Methanogenic Condition, *Enviro.Sci.Technol*, 49, pp.1208-1213, 1987.
- 18) 平田健正，今村聡：地盤環境汚染の現状とその対策 9，日本における汚染浄化対策技術の現状，土と基礎，Vol.42, No.12, pp.63-70, 1994.
- 19) 高橋忍，佐々木憲一：地盤環境汚染の現状とその対策 10，海外における対策技術の現状，土と基礎，Vol.43, No.1, pp.63-70, 1995.
- 20) 木下雅敬、沖健、岩倉肇、麻生川学、野路正浩、鳥崎肇一、吉野久能：鋼管矢板継ぎ手の遮水性能評価実験，第36回地盤工学研究発表会，pp.2535-2536，2001.
- 21) Schroeder, C., Demanet, M. , Monjoie, A. and Hilde, J.-L. : Permeability Measurements of Cement-Bentonite Cut-Off Walls, *Proceedings Sardenia 2001, Eight International Waste Management and Landfill Symposium*, pp.149-156, S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy, Oct. 2001.
- 22) 酒見卓也：泉パークタウン SMW 止水壁工事混合材料配合検討，社内資料，1988 年.
- 23) *Thermal Technologies for Site Remediation*, Lewis Publishers, pp.127-141, 1993.
- 24) 今川隆，竹内正雄，宮崎章：有機塩素化合物の火炎中における分解性と副生成物，第3回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp.531-534，1992.
- 25) 中村弘太郎，酒井伸一，高月紘，嶋津治希：ベンゼン・トルエンの燃焼分解特性について，第5回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp.507-530，1994.
- 26) W.C.Anderson , P.E. Dee(Edition) : *INNOVATIVE REMEDIATION TECHNOLOGY*, Vol.6, *THERMAL DESORPTION*, Chapter 2, American Academy of Environmental Engineers, 1993.
- 27) 同上，pp.5.1-5.5.
- 28) 田中啓一：有機塩素化合物の処理方法，水処理技術，Vol.32, No.2. pp.1-5,

- 1991.
- 2 9) 先崎哲夫, 熊谷裕男: 還元処理による有機塩素化合物の除去—鉄粉による 1,1,2,2-テトラクロロエタンの処理—, 工業用水, VOL.357, pp.2-7, 1988.
- 3 0) Starr, R.C. and Cehrry, J.A.: In Situ Remediation of Contaminated groundwater: Funnel and Gate System, Ground Water, Vol.32, pp.465-476, 1994.
- 3 1) 趙一先, 張大年, 稲津晃司, 永田良雄, 竹中規訓, 坂東博, 前田泰昭: 超音波による有機塩素化合物の分解, 環境化学, Vol.9, No.3, pp.647-652, 1999.
- 3 2) 西川治光: カルシウム欠損型水酸化アパタイトを利用した有機塩素化合物の分解, 無機マテリアル, Vol.3, May, pp.237-243, 1996.
- 3 3) 環境庁水質保全局: 昭和 63 年度地下水汚染実態調査結果, 1989.
- 3 4) 矢口久美子, 渡辺学, 平田一郎, 伊藤武, 濱田昭: 嫌気性土壌細菌によるテトラクロロエチレンの生分解に関する研究, 水質汚濁研究, Vol.14, pp.479-486, 1991.
- 3 5) 森山登, 寺尾通徳, 川田邦明, 植村達夫, 白井文雄: トリクロロエチレンの土壌微生物による分解, 衛生化学, Vol.3, pp.366-370, 1988.
- 3 6) Parson, F., Lage, G.B. and Rice, R.: Biotransformations of chlorinated organic solvents in static microcosms, Environ. Toxicol. Chem., Vol.4, pp.739-742, 1985.
- 3 7) 八木修身: 土壌微生物による有害塩素化合物の分解, BIO INDUSTRY, Vol.7, pp.40-47, 1990.
- 3 8) 小松俊哉, 桃井清志, 松尾友矩, 花木啓介: 揮発性有機塩素化合物の嫌気性分解性と反応機構, 環境工学研究論文集, 第 29 卷, pp.255-265, 1992.
- 3 9) 永瀬久光: 石灰による汚泥等の安定化に関する基礎研究 (その 3), 石灰, Vol.454, pp.5-10, 1993.
- 4 0) Anderson, W.C. and Dee, P.E., (Edition): INNOVATIVE REMEDIATION TECHNOLOGY, Vacuum Vapor Extraction, American Academy of Environmental Engineers, 1993.
- 4 1) 中村 隆: 低温加熱処理法について, 環境管理, Vol.31, No.3, pp.28-32, 1995.
- 4 2) 檜垣貫司, 薮田英俊, 氏家正人, 岩崎孝夫: 揮発性有機塩素化合物に

よる汚染粘性土の浄化法に関する基礎的研究，第 30 回土質工学研究発表
会，pp.153 -154，1995.

3 章 生石灰混合による汚染地盤の基礎的浄化実験

3.1	はじめに	III-1
3.2	揮発性有機化合物の種類と性質	III-2
3.3	揮発性有機化合物の物理化学的性質	III-3
3.3.1	一般的性質	III-3
3.3.2	気液相における混合気体の性質	III-6
3.3.3	水溶液の性質	III-9
3.3.4	溶液の pH 変化と揮発性有機化合物の溶解度	III-10
3.4	揮発性有機化合物と地盤との関係	III-12
3.4.1	収着について	III-12
3.4.2	生石灰混合と浄化について	III-13
3.5	揮発性有機塩素化合物の分解	III-17
3.5.1	分解過程	III-18
3.5.2	アルカリ雰囲気における温度の影響	III-19
3.5.3	初期濃度の影響	III-22
3.5.4	pH の影響	III-23
3.5.5	粘土や土の影響	III-23
3.5.6	養生時間	III-24
3.5.7	その他の揮発性有機化合物の場合	III-25
3.6	考 察	III-26
3.7	第3章のまとめ	III-29
	参考文献	III-30

3. 1 はじめに

第2章において、VOCで汚染された地盤の特徴や現状、さらに対策技術について述べた。この章においては、本論文の主題である、生石灰を汚染地盤と混合することによって浄化する方法の基礎的実験結果を示す。前章でも示したように、従来の方法では比較的浄化が困難とされている粘性土や表土に対して、本浄化方法が妥当かどうかの検討も行った。さらに、生石灰は水に溶解するとアルカリ性を呈するために、この雰囲気におけるVOCの挙動も室内試験を行った。

VOCの物理化学的性質は、①水よりも重く、②水に解け難く、③土粒子に吸着しにくく、④粘性が低く、⑤揮発性であること、⑥分解しにくいことであり、こ

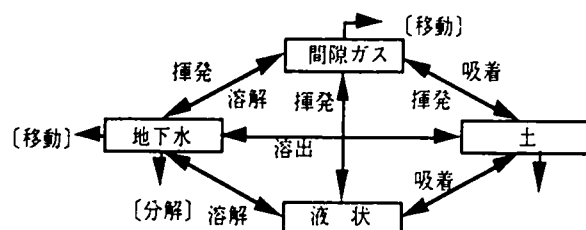


図 3.1 VOC と土との相関関係

のような性質が地下水汚染を引き起こしやすくしている¹⁾。

VOCは、地表の浸透地点から鉛直方向へ浸透する。浸透していく過程で、土粒子に吸着したり、間隙水（死蔵水）に溶解したり、間隙で揮発し、地表面から揮発する。地盤中に浸透したVOCは地下水表面に到達すると、その沈降速度を緩めるために、帯水層付近のVOC濃度が高くなる傾向がある。よって、汚染範囲（プリューム）は水平方向よりも鉛直方向の方が大きいことがある。さらに、地盤は、土粒子、間隙水、空隙から形成されており、VOCはこれら3相の間に分配される。その分配の割合は、VOCの種類や地盤条件によって異なる（図3.1）。

VOCは大気中の動きにくらべて地盤中での動きは遅く、VOCの液体相を加えた4つの形態の間には熱力学的な分配と平衡の関係が成り立つと考えられる。液状のVOCは、間隙水に溶解し、空隙には飽和濃度で揮発し、土には有機物含有量に支配された平衡が考えられ、空隙中のガスと間隙水の間にはヘンリー則が成立していると考えられる²⁾。

これらの熱力学的平衡は、浄化機構の解明と浄化予測に重要な役割をするため、第4章におけるモデル式の設定に、その的確な把握が求められる。

VOCの汚染領域は、①地下水に溶解した状態で地下水流として移動するとともに拡散する、②気体として移動する、③液体として移動する、④土粒子に

吸着した状態で地中に残存する，などが考えられ，汚染領域の拡大メカニズムは土質条件によって異なるために，その条件毎に検討する必要がある．

VOC による汚染地盤の特徴としてさらに言及しておくことは，重金属等の汚染と異なり，第2章でも示したように，微生物で分解することである．自然地盤より単離したグラム陰性の桿菌が，テトラクロロエチレン（PCE）をトリクロロエチレン（TCE）に分解したことが判明し，バイオレメディエーションの研究が盛んとなった．この微生物反応が進むためには栄養素としてメタン等を供給する必要がある（すなわち，メタン資化性），分解生成物として，cis-1,2-ジクロロエチレン（c-1,2-DCE），trans-1,2-ジクロロエチレン（t-1,2-DCE），塩化ビニル（VC）等が確認されている．また，さらに，その一部は二酸化炭素にまで分解したとする報告もある³⁾．

室内試験では，滅菌した土を用いて 1,1,1-トリクロロエタン（MC）が酢酸と 1,1-ジクロロエチレン（1,1-DCE）にまで分解した報告がある．これは，土の中に含まれている金属の触媒反応による分解と考えられている．また，土を構成している粘土鉱物の種類によってもその分解速度が異なり，鹿沼土>ハロイサイト>モンモリロナイト>カオリナイトの順に分解速度が早くなると言われている．この活性度の違いは，粘土鉱物への吸着状態に依存している⁴⁾．

本章では，VOC で汚染された地盤に生石灰を添加して，地盤から VOC を除去して浄化するメカニズムと技術的可能性，その限界を掘り下げる．生石灰は，水と反応して熱を発生し，地盤の温度を上げると同時に，地盤環境をアルカリ性とする．このような化学的变化に対して，浄化効果がどのように影響するのかを室内試験を中心に基礎的な検討をした．

3. 2 VOC の種類と性質

VOC は，炭素あるいは炭化水素に塩素が付加された化合物の総称である．ほとんどの VOC は人工的に合成される．付加された塩素が多いほど不燃性，脂溶性があり，溶媒，農薬として使用された．しかし，化合物により差はあるが，その難分解性，蓄積性，毒性のために，地下水汚染，食物連鎖による生物体内濃縮，オゾン層の破壊など環境破壊，生体影響が表面化した．このため，PCB（Polychlorinated biphenyl）や TCE などについては，人の健康の保護に関する環境基準が設定されており，「水質汚濁防止法」（昭 45 法 138），「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」（昭 48 法 117），「廃棄物の処理及び清掃

に関する法律」(昭 45 法 137)等に基づき、その製造や排出が規制されている。

VOC の種類は、有機ハロゲン化合物 (R-X) の X の部分が塩素となったものである。R はアルキルやアルケンを示す。溶剤や吸入麻酔薬としての VOCs、農薬や殺虫剤、さらには PCB やダイオキシン類 (dioxin, polychlorinated-dibenzo-p-dioxins) などともその仲間に入る。さらに、塩素がその他のハロゲン元素に置き変わったもので、水道水の汚染で問題となったトリハロメタン (trihalomethanes) がある。その他、フロンガス (chlorofluorocarbon gas fluorocarbon) などは X の部分がフッ素元素に置き変わったものであり、一部のフロンはオゾン層の破壊物質として製造禁止となった。

法的規制物質である VOC の種類および有機塩素化合物を表 3.1 に示す。しかし、本論文においては、特に VOC を対象とするために、ダイオキシンや PCB 等は論及しない。

3. 3 VOC の物理化学的性質

VOC の物理定数を表 2.4 (第 2 章) に示す。これらの数値は、それぞれ文献から集めたものである。これらの化合物の特徴を以下に示す。

3. 3. 1 一般的性質

① 比 重

塩素原子の原子量が大きいために、ほとんどの VOC の比重は 1 よりも大きい。塩素置換数が大きくなればなるほど、その比重は大きくなる (図 3.2)。

② 沸 点

分子量と沸点の関係を図 3.3 に示す。

塩素原子の置換数が大きくなると沸点が高くなる傾向がある。置換数が 2 の 1,1-DCE, c-1,2-DCE, t-1,2-DCE の沸点は 40℃ から 60℃ の範囲にあり低沸点である。置換数が 3 と 4 の TCE, PCE, そして MC は、80℃ から 120℃ の範囲にある。液体状 VOC のほとんどは、水の沸点では沸騰して蒸発することが想定される。

③ 蒸気圧

常温 (15℃) における蒸気圧の値は、その物質が蒸発しやすいかどうかを判断するのに使うことができる。図 3.4 には分子量に対する蒸気圧の関係を示した。

蒸気圧は分子量が大きくなるにつれて低くなる傾向にある。

表 3.1 有機塩素化合物の種類⁵⁾

有機塩素化合物	化 合 物	分子量	分子式
VOC	ジクロロメタン	84.84	CH ₂ Cl ₂
	四塩化炭素	153.84	CCl ₄
	1,2-ジクロロエタン	99.0	CH ₂ Cl CH ₂ Cl
	1,1-ジクロロエチレン	96.9	CH ₂ CCl ₂
	シス-1,2-ジクロロエチレン	96.9	CHClCHCl
	1,1,1-トリクロロエタン	133.42	CH ₃ CCl ₃
	1,1,2-トリクロロエタン	133.42	CH ₂ ClCHCl ₂
	トリクロロエチレン	131.38	CHClCCl ₂
	テトラクロロエチレン	165.85	CCl ₂ CCl ₂
	ベンゼン	78.1	C ₆ H ₆
	1,3-ジクロロプロペン	110.97	CH ₂ Cl CH ₂ CH ₂ Cl
	PCDD		
	(ホリ塩化ジベンゾパラジオキシン)		
ダイオキシン	PCDF		
PCB	(ホリ塩化ジベンゾフラン)		
	コフラーナーホリ塩化ビフェニル		
フロン	フロン 11	137.4	CCl ₃ F
	フロン 12	120.9	CCl ₂ F ₂
	フロン 113	187.4	CCl ₂ FCClF ₂
	フロン 114	170.9	CClF ₂ CClF ₂
	フロン 115	154.5	CClF ₂ CF ₃
農薬	シマジン剤		
	ロテノン剤		
	ベンゾエピン剤		

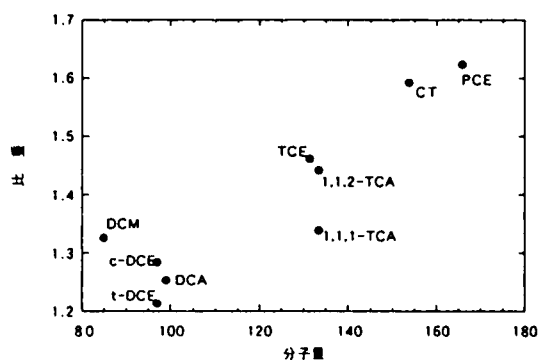


図 3.2 VOCs の分子量と比重の関係

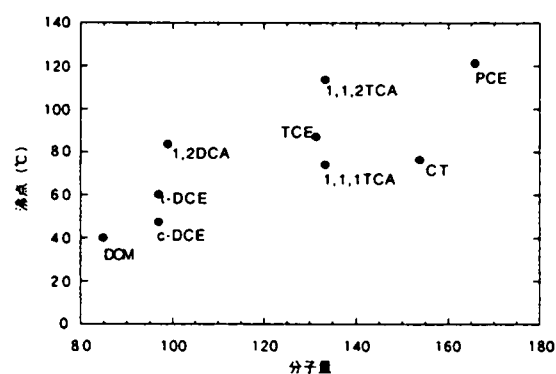


図 3.3 VOCs の分子量と沸点の関係

すなわち、塩素置換数が多くなると蒸気圧は低くなるので、揮発しにくくなる。水の蒸気圧は2.18kPa（16.4mmHg）で、PCEの14mmHgより高いので、その他のVOCsは水よりは揮発しやすいことがわかる。

④ 溶解度

図3.5にみるように、塩素置換数が多くなると溶解度は低下する傾向にある。TCEの溶解度は8.4 mol/m³（1,100mg/L）であり、他のVOCsと比較すると、高い溶解度を持っている。塩化ナトリウム（NaCl）のようなイオン結合化合物は、水に溶解してイオン状態になるので溶解度が高いが、これらVOCsの塩素原子は炭素原子と共有結合しているので、イオン結合物質ほどの水溶性はないにしても、他の炭化水素化合物と比較すると溶解度は高い。この理由の一つは、塩素イオン自身は比較的大きなイオンで、外核に電子が余っている状態でマイナス電荷を有しており、分子の中で分極している。すなわち、双極子モーメントが大きい。そして、水に溶解したとき、水分子も水素と酸素の化合物で分極していて、VOCsの塩素原子側に水の水素が配向するようになって、VOCsの周りを水分子が配向するようになることから、結果として溶解したようになると考えられる。

VOCsは、自然界で脱塩素反応でゆっくりと分解していくことが知られている。TCEはDCE等に変化していくことから、水に溶解しやすくなり、ますます水から除去しにくくなる。

⑤ ヘンリー定数

ヘンリー定数は、VOCsが水に溶解した状態での気体（大気）との分配係数である。すなわち、

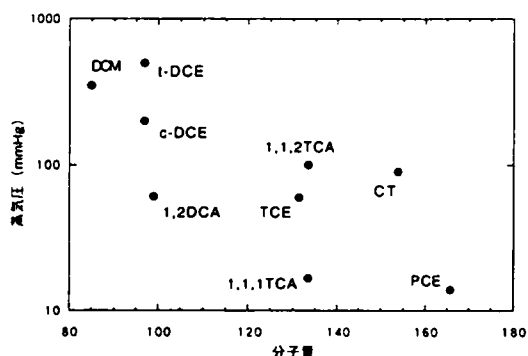


図3.4 VOCsの分子量と蒸気圧の関係

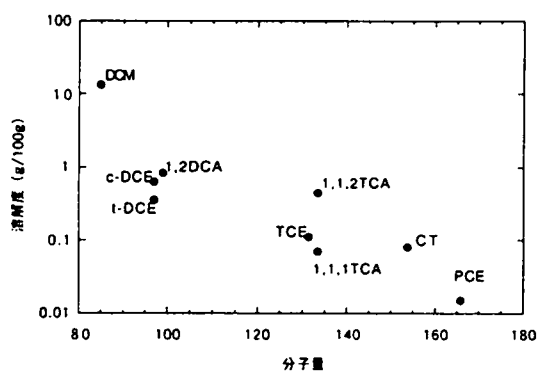


図3.5 VOCsの分子量と溶解度の関係

$$H = C_a/C_w \quad (3.1)$$

ここで、H：ヘンリー定数

C_a ：空気中の濃度

C_w ：水中の濃度

で定義される。

この式から、ヘンリー定数と溶解度とは密接な関係にあることが容易に類推できる。たとえば、TCE のヘンリー定数は $1.179 \text{ L} \cdot \text{atm/mol}$ であるから、1 L の水溶液に TCE の飽和濃度は 8.3 mmol/L となり、気体の中では $8.3 \times 1.179 = 9.87 \times 10^{-3} \text{ atm}$ となる。

表 3.2 VOC の粘度と表面張力

⑥ 粘度と表面張力

VOCs の粘度は、地盤・地下水浄化には直接重要な物理数ではないが、土中の間隙水との関係を検討する場合には重要な役目をする。水よりも

物質名	相対粘度	表面張力
	-	dyne/cm
TCE	0.59	29.30
PCE	0.90	31.30
MC	1.20	25.40
1,1-DCA	0.44	24.66
CT	0.97	27.00

大きい粘度の化合物は MC だけであり、その他の化合物の粘度は水より小さい。しかし、CT は水とほぼ同じ粘度である。

また、表面張力は、間隙水との関係からも重要である。水の表面張力は $72.75 \times 10^{-1} \text{ N} \cdot \text{m}^3$ であるから、 72.75 dyne/cm となり、VOCs よりも大きい値である (表 3.2)。

3. 3. 2 気液相における混合気体の性質

(1) 実験目的

1 種類の VOC で汚染された地盤を浄化することを検討する際は表 2.4 (第 2 章) に示した物理定数を用いて浄化工法を検討し、浄化予測もその定数を用いて行うことができるが、複数の VOC、あるいは、地盤中で分解して複数となった場合は、気体状態では分圧の定理が成立するかどうか、溶解度については変化するのか、についての検討が必要である。したがって、気液相において複数の VOC が混在

表 3.3 試験対象の揮発性有機塩素化合物の性質

物質名	分子量	比重	蒸気圧	溶解度	沸点
	-	-	mmHg	mg/L	℃
c-1,2DCE	96.95	1.28	200	800	60.6
MC	133.41	1.35	100	4400	113.5
1,2DCE	99	1.25	61	8690	83.5
TCE	131.5	1.46	60	1100	87.2
PCE	165.83	1.626	14	150	121.2

した状態を明確にしておくことは重要である。

(2) 試験内容

1) 供試 VOCs

試験に供した VOCs を表 3.3 に示した。

2) 試験方法

内容積 0.665L のメジウムビンに各 VOCs を一定量入れ、密栓をした状態で温浴に漬けて一定温度とする（約 30 分）。そして、マイクロシリンジで気体を採取して真空瓶に入れ、採取気体を希釈する。その希釈気体を PID を用いてガス濃度を測定する。希釈倍率は 10,000 倍であった。

表 3.4 に各 VOCs をメジウムビンに入れた条件を示す。

(3) 実験結果

①CASE-1

メジウムビン（容積 0.665L）の中に 5 種類の VOCs を各 1mL ずつ入れ、40℃、50℃、60℃、70℃に養生して、平衡となった時点で内部の濃度を測定した。

分圧の法則が成立するとすると、各 VOCs の濃度は蒸気圧の比率に比例するはずである。しかし、表 3.5 に示すように、MC と 1,2-DCE との濃度比率が逆転している。蒸気圧の比率では、MC と 1,2-DCE は、それぞれ 23%と 14%であるが、測定結果では、それぞれ 13%と 25%となった。これは、それぞれ

表 3.4 実験条件

	砂	VOCs	水	生石灰	攪拌
CASE-1		○			無し
CASE-2	○	○			無し
CASE-3	○	○	○		無し
CASE-4	○	○	○	○	あり
CASE-5	○	○	○		あり

砂：標準砂（豊浦産）、VOCs：5 成分、水：イオン交換水

表 3.5 CASE-1 の実験結果

実験 CASE	養生温度 ℃	ガ ス 濃 度 (mmol)					合 計
		cis1,2	MC	1,2-DCE	TCE	PCE	
	蒸気圧	200	100	61	60	14	
	蒸気圧割合	14.3	7.1	4.4	4.4	1	
	比 率	46	23	14	14	3	100
	原 液	13.0	9.9	12.6	11.1	9.5	56.1
CASE-1	40	0.124	0.035	0.070	0.033	0.005	0.266
		47	13	26	12	2	100
	50	0.108	0.028	0.054	0.026	0.002	0.218
		50	13	25	12	1	100
	60	0.164	0.040	0.070	0.032	0.002	0.308
		53	13	23	10	1	100
	70	0.267	0.064	0.102	0.043	0.003	0.480
		56	13	21	9	1	100

の温度においても同様の結果であった。

その他の VOCs については、ほぼ蒸気圧の比率と同じであった。c-1,2-DCE の濃度割合が、温度が高くなるにつれて大きくなり、70℃では 56%と 40℃のときよりも 10%ほど大きくなった。

②CASE -2

メジウムビン（容積 0.665L）に 5 種類の VOCs をそれぞれ 1mL 入れ、砂として豊浦砂を 100mg 入れた状態で、養生温度 40℃、50℃、60℃、70℃で約 30 分間養生したときの気体中の濃度を測定した。その結果を表 3.6 に示す。

液体状の VOCs の時と同様に、水溶液の状態でも MC と 1, 2-DCE の濃度が、蒸気圧の比と異なった。

表 3.6 CASE-2 の実験結果

実験 CASE	養生温度	ガ ス 濃 度 (mmol)					
	℃	cis1,2	MC	1,2-DCE	TCE	PCE	合 計
CASE -2	原液	13.0	9.9	12.6	11.1	9.5	56.1
	40	0.087	0.025	0.052	0.026	0.005	0.195
		45	13	27	13	3	
	50	0.136	0.037	0.073	0.034	0.004	0.283
		48	13	26	12	1	
	60	0.321	0.085	0.174	0.082	0.011	0.672
		48	13	26	12	2	
	70	0.247	0.069	0.135	0.061	0.005	0.517
		48	13	26	12	1	

③CASE-3

CASE-3 では、水と土粒子との共存状態の場合を想定した。砂が混在しても分圧の割合は CASE-1, CASE-2 と同じであった。以上、当初、投入した各 VOC の合計濃度は 56.1mmol あり、この混合液を系を変えて加熱したが、それぞれ

表 3.7 CASE-3 の実験結果

実験 CASE	養生温度	ガ ス 濃 度 (mmol)					
	℃	cis1,2	MC	1,2-DCE	TCE	PCE	合 計
CASE-3	原液	13.0	9.9	12.6	11.1	9.5	56.1
	40	0.039	0.010	0.019	0.009	0.002	0.079
		49	13	24	11	3	
	50	0.066	0.020	0.042	0.022	0.007	0.156
		42	13	27	14	4	
	60	0.148	0.047	0.095	0.046	0.009	0.346
		43	14	27	13	3	
	70	0.219	0.062	0.127	0.061	0.009	0.478
		46	13	27	13	2	

の VOCs ガス濃度割合は、系が異なっても同じ傾向を示した。

その VOCs ガスの合計濃度は、図 3.6 示すように温度とともに増大する傾向を示すが、CASE-1 と CASE-3 はほぼ同じ濃度変化を示すものの、水が混在すると (CASE-2) ガス濃度は前者と比較して若干高めに推移するが、養生温度が 60℃ や 70℃ においては大きなバラツキを示した。この値は再現性があり、この付近での水分子と VOCs の親和性に変化がみられるのであろうか。

しかし、いずれにしても、多くの VOCs の気体中での濃度は、分圧の法則が成立するのであるが、MC と 1,2-DCE とは成立していないことが判明した。

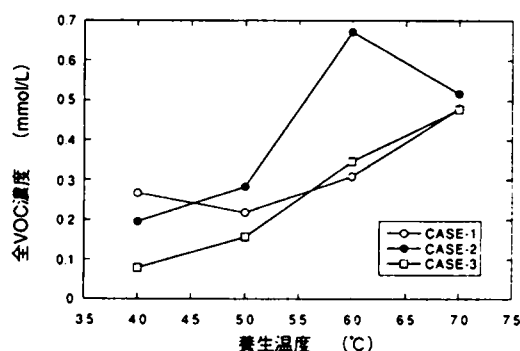


図 3.6 養生温度と VOC の揮発濃度の関係

3. 3. 3 水溶液の性質

本研究の主題は、生石灰の水和反応を用いて VOCs を地盤から除去するメカニズムを究明することにあることから、VOCs が溶解した水溶液を加熱したときの状態を調べることは意義がある。そこで、室内において、複数の VOCs の水溶液を静置しておいた場合と加熱した場合を検討した。

(1) 目 的

本実験は、複数の VOCs 水溶液から各 VOCs が揮発して濃度を低下する現象を把握することから、各種 VOCs の特質を求めることにある。

(2) 方 法

- ①メジウム瓶に蒸留水を 200mL 入れ、濃度が 10mg/L になるように 7 種類の VOCs (1,1-DCE, t-1,2-DCE, c-1,2-DCE, MC, 1,2-DCA, TCE, PCE) を入れる (4 本作成)。
- ②よく振とうし 25℃の恒温槽に 30 分程度漬ける。
- ③3 本のメジウム瓶のフタを空け、5, 10, 60 分後にセンを閉め、振とうしヘッドスペース法で濃度を測定する。
- ④以下同様に、(a)フタを空けたと同時に攪拌を行う、(b)温度を変化させる、についての濃度も測定する。

(3) 実験結果

表 3.8 静置した状態での水中濃度変化（単位：mg/L）

	1,1DCE	trans1,2DCE	cis1,2DCE	MC	1,2DCA	TCE	PCE
初 期	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
5 分 放置	7.11	8.28	9.01	7.30	9.36	8.17	7.52
1 0 分放置	5.40	7.32	8.39	6.53	9.19	7.24	6.05
6 0 分放置	0.91	2.08	3.68	1.22	5.98	1.92	1.11
除 去 率	0.909	0.792	0.632	0.878	0.402	0.808	0.889

表 3.9 攪拌した状態での水中濃度（単位：mg/L）

	1,1DCE	trans1,2DCE	cis1,2DCE	MC	1,2DCA	TCE	PCE
初 期	10	10	10	10	10	10	10
5 分 放置	7.07	7.92	8.56	7.32	9.03	7.87	7.54
1 0 分放置	3.96	5.49	6.68	4.95	8.08	5.4	4.54
6 0 分放置	0.01	0.13	0.71	0.01	2.94	0.13	0.04
除 去 率	0.999	0.987	0.929	0.999	0.706	0.987	0.996

表 3.8 と 3.9 に、それぞれの結果を示す。

各 VOCs は、静置したときよりも攪拌操作が入ったときの方が早く水溶液から揮発する。攪拌すれば、多くの VOCs は、60 分で 100% 近い除去率となった。7 種類の化合物のうち、1,2-DCA が一番揮発速度が遅く、静置状態では 60 分経過後で約 40% の揮発率である。反対に、揮発速度が速いのは、MC と 1,1-DCE で、90% の揮発率であった。

揮発率は化合物のヘンリー定数に大きく関係していることから、揮発率とヘンリー定数との関係を調べた（図 3.7）。ヘンリー定数が $1.5 \text{ kPa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$ までは、揮発率と比例関係にあるが、揮発率が 90% 近くに達するとヘンリー定数が大きくなっても、揮発率は一定となる。ここでは、1,1-DCE のヘンリー定数は $15.6 \text{ kPa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$ と他の化合物より大きいため、本図から除外している。

この実験から、間隙水に溶解した VOCs は、おおむねヘンリー則に基づいて揮発することが予想できる。

3. 3. 4 水溶液の pH 変化と VOCs の溶解度

(1) 目 的

VOCs で汚染された地盤を生石

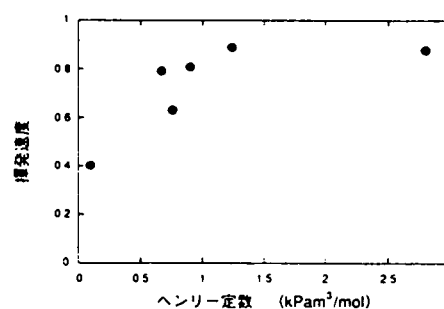


図 3.7 VOC の蒸発速度とヘンリー定数

灰混合処理によって揮発浄化するとき、間隙水は生石灰の溶解によって高アルカリ性になることから、VOCs の水溶液の溶解度を、溶液のアルカリ度を変化して調べる必要がある。

(2) 実験方法

- ①イオン交換水 1L にセメント 100 g を添加し、マグネチックスターラーで十分に攪拌する。pH メーターによる初期 pH は 12.6 であった。
- ②この原液に対してイオン交換水を添加し、水溶液の pH を 12, 11, 10, 9, 8 と希釈して調整した。ホールピペットでそれぞれの溶液を 50mL ずつバイアルビンに入れ、ブルチゴムで密栓をした。
- ③各溶液に TCE をマイクロシリンジで 25 μ L 注入した。
- ④20 分間振とう後、水溶液をもう一つのバイアルビンに 10mL 取り、その上に同量の n (ノルマル) ヘキサンを添加して 20 分間振とうした。
- ⑤n ヘキサン中の TCE 濃度をガスクロマトグラフで測定した。

このときの初期濃度は、TCE の比重を 1.468g/mL として計算すると、

$$25\mu\text{L} \times 1.468\text{g/mL} \div 50\text{mL} = 0.734\text{mg/mL} = 734\text{mg/L}$$

となる。この水溶液 10mL 中には 7.34mg の TCE が入っているはずである。

これを n ヘキサンで 50mL とし

(濃度は 147mg/L), それに TCE を 40 μ L 加えて n ヘキサンで 250mL とした。その時の計算上の濃度は 26.3mg/L である。

(3) 実験結果

この結果を図 3.8 に示す。pH が変化しても TCE の水に対する溶解濃度は大きく変わらないことがわかる。pH10 付近で少し低い値を示したところがあるが、これは希釈操作のばらつきによるものと考えられる。

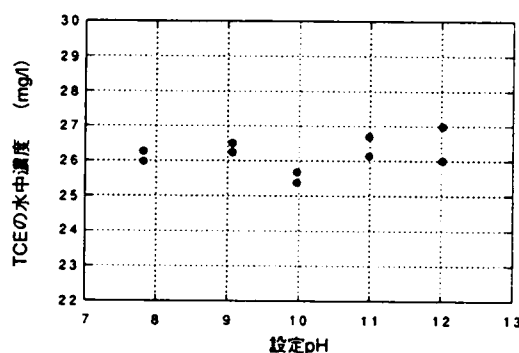


図 3.8 水溶液の pH と TCE の溶解濃度

VOCs は水の中ではイオン状態で存在できなく (すなわち、非解離性)、水分子に取り囲まれて (すなわち会合して) 溶解状態を保持していると考えられる。このような溶解状態では、水中の水酸イオン濃度が変化しても会合状態が変化しないことから、溶解濃度が変化しないと考えられる。

以上の実験結果から、生石灰で改良して地盤がアルカリ性となっても、間

隙水、空隙、そして液状の VOC の 3 者間の相互関係は、表 3.2 に示した物理定数を用いてもよいことがわかった。

3. 4 VOCs と地盤との関係

VOCs と地盤との関係については、多くの文献からも伺うことができるように、VOCs の水相から土粒子への収着（吸着）についての記述が多く、その反応機構は次のような機構が考えられる⁵⁾。

- ①有機化合物イオンと地盤粒子表面の電氣的境界二重層との相互反応
- ②イオン交換
- ③地盤表面の金属陽イオンとの錯体形成
- ④イオンと双極子の相互反応
- ⑤水素結合
- ⑥分子間引力（ファン・デル・ワース力）
- ⑦有機化合物の疎水性反応

さらに、収着は地盤のいろいろな性質（有機炭素の成分含有量、粒度分布、結晶性粘土組成、pH、陽イオン交換容量、比表面積、など）の影響が検討されてきたが、特に非解離性・疎水性である VOCs の収着においては、地盤の有機炭素成分含有量が最も重要な因子であり、他の因子の影響はほとんど無視できることが分かっている⁶⁾。

地盤の中には、金属や金属塩、さらには微生物が存在しており、VOCs がそれらにより分解することが知られるようになった。それらの現状を調べるとともに、次項で述べる地盤に生石灰を添加したときの、VOCs の挙動について述べる。

3. 4. 1 収着について

収着等温線は、水相の VOCs の濃度 (C) が 10^{-5}M 以下および水への溶解度の $1/2$ 以下の場合、次式で示される。

$$q = K_d C \quad (3.2)$$

ここで、 q は地盤に収着された VOCs の濃度、 K_d は収着係数である。この収着係数は、地盤の有機炭素成分重量比 (f_{oc}) と VOCs の地盤の有機炭素成分への収着係数 (K_{oc}) の積として表せる。

$$K_d = f_{oc} \times K_{oc} \quad (3.3)$$

さらに、 K_{oc} はオクタノール／水分配係数 (K_{ow}) から推定できる。

$$\text{Log } K_{oc} = A_1 \text{Log } K_{ow} + A_2 \quad (3.4)$$

A_1 および A_2 は定数として実験から求めることができる。

3. 4. 2 生石灰混合と浄化について

VOCs で汚染された地盤に生石灰を添加・混合すれば、生石灰の水和発熱反応で VOCs は揮発し、一部は沸点以上の温度になることから蒸発して地盤から除去することができると予想される。第2章の文献調査で示したように、VOCs は地中に鉛直状に浸透して地盤・地下水を汚染するが、浸透地点の地下水を回収したり、井戸から地下水を汲み上げることによって地盤を減圧状態にすれば、VOCs が回収できる実績がある。しかし、これらの方法で回収しにくい地盤、すなわち、粘性土層や表土層などは、できるだけ簡便で確実な方法で除去する方法の開発が望まれている。

土木工事では、従来から軟弱地盤改良として生石灰安定工法があり、多くの実績がある。これは、基本的には塊状の生石灰を土中にパイル状に打設し、生石灰の水和発熱反応で間隙水を蒸発させ、また、水和時に発生する膨張作用で土を圧密して含水比を下げる工法である。または、粉体状の生石灰を土表面に散布し、そして機械式攪拌（スタビライザー等）で混合する。そのときの土に対する反応はほぼ上記の方法と同様であり、締固め操作でさらに土を強固にする。

この生石灰の化学作用と土木工事の軟弱地盤工法で使用している粉体噴射攪拌工法（DJM: Dry Jet Mixing）を用いて、汚染地盤を浄化することを考案した。

本項では、この工法が成立するかどうかを確認するために、室内で攪拌試験を行い、その可能性を確かめた。さらに、浄化機構を考えると、VOCs の安定性の問題を考える必要がある。すなわち、自然状態においても分解する VOC が、アルカリ性で高温状態ではどのように分解あるいは合成され、結果としての副生成物の種類の確認が必要である。

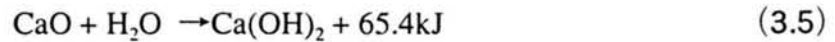
(1) 生石灰の水和反応

生石灰は、土木工事および土質改良に昔から用いられており、また、日本においては数少ない自給可能な天然資源である。生石灰を用いた土質改良の効果は、

①イオン交換、②ポズラン反応、③石灰の炭酸化、④吸水・膨張・発熱作用の4つの効果がある⁵⁾。

生石灰の水和反応は次のように表される。

生石灰 1 モルは、水 1 モルと反応して消石灰を生成して 65.4kJ の熱を出す。この発熱量で土の温度が上昇することになる。その反応式は、



生石灰 1mol は 56g、水 1mol は 18g であるから、 $18/56=0.32$ となり、この反応で生石灰添加重量の 32%の水を結晶水として取り込むことになる。生石灰の添加量を $100\sim150\text{kg/m}^3$ とすると、 $30\sim50\text{kg/m}^3$ の脱水量となり、飽和状態の粘性土の含水量からすると約 10%程度の脱水量となる。

砂質土と粘性土の 2 種類の模擬汚染土を用意し、生石灰との反応性を確認するために、図 3.9 に示すような電動式攪拌器が付いた断熱容器と捕集装置からなっている実験装置を製作した。

攪拌・混合容器は、内容積が 1L のステンレス製の断熱容器を用い、水蒸気および熱が逃げないようにコルクで蓋をした。攪拌機は、攪拌軸棒に 6 本の丸棒状攪拌羽を直角方向に付け、それをモータの先に付けて回転数を 120rpm にして、生石灰を混合してから 1 分間攪拌した。発熱温度は、銅-コンスタンタン熱電対で自動測定した。使用した砂質土は豊浦砂で、粘性土はカオリン粘土を用いた。生石灰は、有効成分が 95%以上の特号級で、粉末状のものをを用いた。

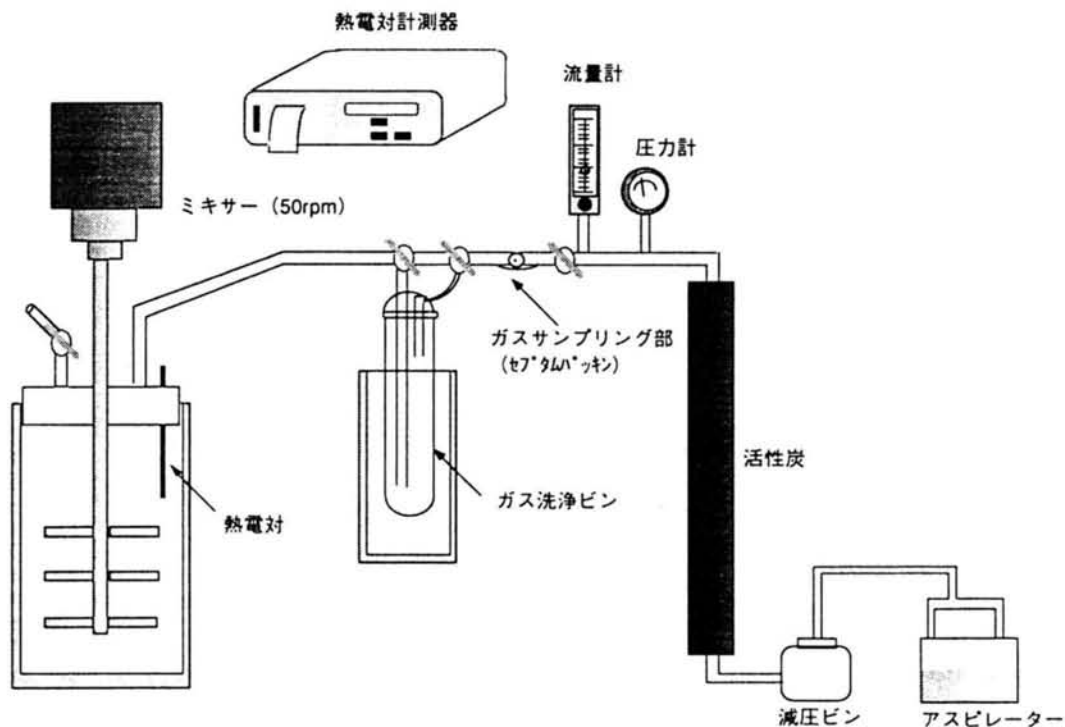


図 3.9 生石灰と土の反応装置

生石灰をこれらの土に添加・混合すると、すぐに発熱して温度が上がる。そして、上に述べたように、結晶水と蒸発によって土の含水比は低下する。その結果として、土は団粒化や固結が生じるために透水係数は上昇する。VOCの除去に関しては、発熱と含水比低下が一番大きく影響する

と考えられる。団粒化と透水係数の変化も浄化効率に寄与すると考えられるが、室内試験での定量的計測が非常に難しいために、含水比と温度変化のみを考察した（団粒化等に関しては、第5章参照）。

初期含水比の異なる標準砂とカオリン粘土に生石灰を添加・混合した時の最終含水比と理論含水比を図3.10に示した。ここでいう理論含水比とは、生石灰添加量の約80%の間隙水が消失することを前提として計算で求めた含水比のことをいう。標準砂の場合は、この理論値に非常に近い結果を得たが、粘土の場合は、含水比が高くなるほど理論値から大きく外れ高い値を示した。これは、粘土の間隙径が標準砂と比べて小さいために、水蒸気の排出が難しく、その結果排出量が少なく、含水比が低下しなかったためと考える。

図3.11に生石灰添加・攪拌後の発熱温度と理論計算（土の定容積比熱を0.5 cal/g・℃とし、生石灰の消化反応による発熱量から求めた）発熱温度との関係を示した。標準砂の場合は、実測温度と理論値との間に約20℃近い開きがあり、実測の方が常に低かった。しかし、カオリン粘土の場合は、理論値とほぼ同じであった。現象的には、生石灰の水和発熱量は土の昇温に費やされ、揮発成分である水の蒸発熱による温度低下がある。標準砂の場合は、発熱量の大半が間隙水を水蒸気に変えるために使われ、その水蒸気の蒸発により発熱温度

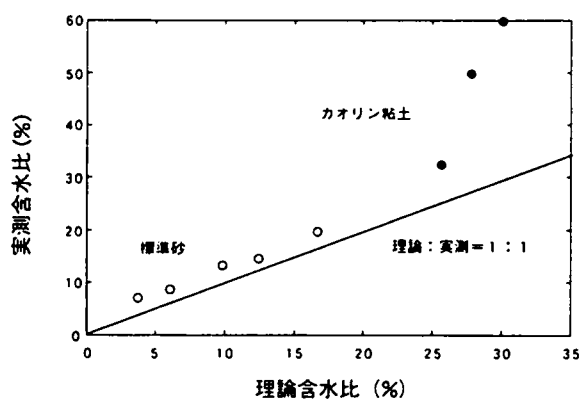


図 3.10 生石灰混合後の含水比の変化

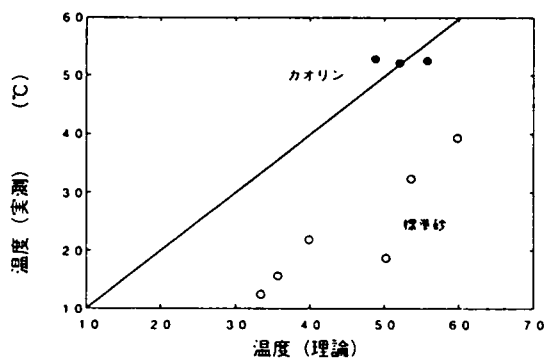


図 3.11 生石灰混合による発熱温度

は理論値より低く、含水比は理論値に近くなったと考えられる。しかし、粘土の場合は、水蒸気の蒸発量が砂と比べて小さいため、発熱温度は理論値に近いが、含水比は理論値よりも大きくなることが考えられる。しかし、これらは

表 3.10 生石灰添加量と最終含水比の比較

生石灰添加量	W_{T-1}	W_{T-2}	実測値
kg/m ³	%	%	%
30	54.7	58.9	51.8
50	51.4	56.6	42.9
100	41.4	47	43.9
160	42	42.9	37.2
230	28.4	35.8	34.8
290	23.2	30.1	30.5

定性的傾向であり、今後は定量的な計測が必要である。

これまで2種類の供試土に対して、発熱量と含水比の違いについてみてきた。つぎには、生石灰の添加量と発熱の関係を調べた。

湿潤密度が 1.572 g/cm³ 前後、初期含水比 (W_0) が 53% から 59% の粘性土に生石灰を m³ 当たり 30, 50, 100, 160, 230, 290kg 添加し、攪拌したあとの含水比を測定した。そして、以下に示す理論式-1 (W_{T-1}) から求めた含水比と発熱温度を補正した理論式-2 (W_{T-2}) から求めた含水比と比較した。ここで、

$$\text{理論含水比 } (W_{T-1}) = 100 \times (W_0 - 0.77aw) / (1 + 1.32aw) \quad (3.6)$$

W_0 : 初期含水比

aw : 生石灰/乾燥土 = W_{cao} / W_s , (重量比)

$$\text{理論含水比 } (W_{T-2}) = 100 \times (\Delta W + W_3) / W_s + 1.32W_{cao} \quad (3.7)$$

W_3 : 残水量 = $W_w - 0.32 W_{cao}$ - 揮発水量 (W_2)

W_2 : $(15600 \times W_{cao} / 56) / (539 + 100 - T_0)$

T_0 : 初期温度

ΔW : $= W_3 + W_s \times (\text{土の比熱})$

すなわち、 W_{T-2} は測定した発熱量が実際に発熱したエネルギーから土の比熱、間隙水の蒸発エネルギーを減じたものとして計算で求めた値である。生石灰添加量が低い状態では、実測含水比と理論含水比とはあまり合致しないが、添加量が増えるにつれて実測含水比と適合するようになる。これは、添加量が多くなると生石灰が土との混合性が向上するためと思われる。

次に、生石灰添加量と発熱温度の関係を図 3.12 に示す。生石灰添加直後から発熱を開始し、約 5 分経過後から 20 分で最高値に達する。それ以後は漸次低下していく。完全断熱試験であれば最高値から低下することはないが、実験では発熱した空気をポンプで除去しているために、エネルギーが逃げる条件で

測定したために、土の温度は漸次低下した。生石灰添加量と最高温度の関係は図 3.13 のようになる。理論的には、式 (3.6) より計算され、土の比熱と蒸発した水の蒸発エネルギーを引いた値から計算される。この図から、生石灰添加量が少ない範囲では、発熱温度は計算値とよく合うが、230kg 以上になると理論値からはずれてくる。これは、生石灰が十分に反応していないからと考えられる。

3. 5 VOCs の分解

第 2 章にも記したように、主として TCE と PCE が溶剤、洗浄剤、そして麻酔剤等として製造されてきているが、その他の化合物で、たとえば MC は製造されていない。この物質が土中から検出されたことは、TCE が土中で分解されたものと考えられる。現在、土の中で分解する反応には 2 系統が考えられている。一つは、嫌気性環境で生息・増殖する微生物の分解反応、もう一つは、土粒子に含有する金属化合物による触媒的な分解反応である。

VOCs は人工的に合成された有機化合物であり、自然には分解しにくい化合物とされていたが、高エネルギーを持つ紫外線で分解されることが知られるようになった。この紫外線による分解と上記の金属化合物による分解反応は、真空抽出法などによって地盤から抽出されたガス状の有機塩素化合物の分解に利用されている。土中微生物による分解は、原位置およびプラントによるバイオレメディエーションに適用されている。

TCE は洗浄剤に使用されていたが、閉鎖系環境である部屋の中で使用され、コンクリートなどのアルカリ剤との接触によってジクロロアセチレンが生成し、

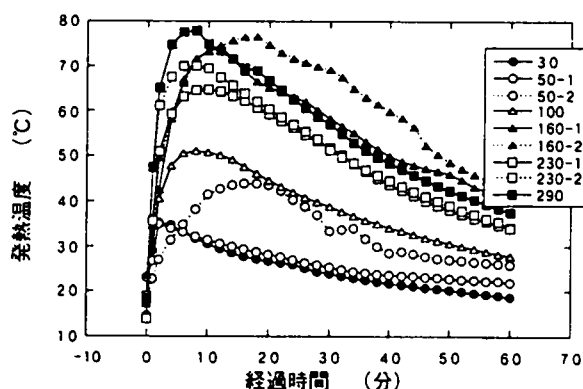


図 3.12 生石灰添加量と発熱温度変化

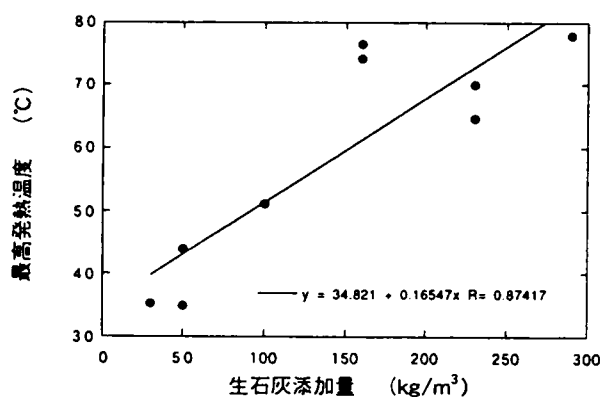


図 3.13 生石灰添加量と最高発熱温度

人に対してめまいや吐き気を催す症例が明確になった。有機化学反応の脱離反応によって生成した化合物であることが確かめられ、本研究の主要材料である生石灰の水和反応で、で汚染された地盤からジクロロアセトンが生成するメカニズムを研究する必要性が出てきた。

このように、本研究の主題である浄化方法は、VOCs で汚染された地盤を浄化する過程で、人あるいは周辺環境に悪影響が生じるような副生成物が生成する可能性を有する工法であるため、十分な室内検討と現場におけるモニタリングが必要であるので、本項では、VOCs の反応について研究した結果を示す。

3. 5. 1 分解過程

PCE は、段階的脱塩素反応により TCE, DCE, そして塩化ビニル, さらには炭酸ガスにまで分解される。その分解過程を図 3.14 に示す。TCE 以後の分解で、3 種類の異性体のうち、c-1,2-DCE が主要生成物であることは、いままでの調査結果でわかっている。その他の異性体である t-1,2-DCE と 1,1-DCE の生成比は、c-1,2-DCE に対してそれぞれ 5%程度といわれている。自然界においては、TCE の微生物分解は、選択的にそして優先的に c-1,2-DCE を生成するものと考えられる。

MC は、好氣的条件で地盤との反応によって図 3.15 に示すような酢酸と

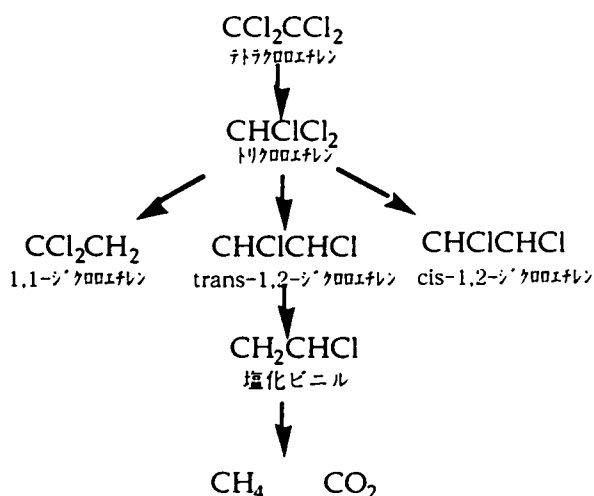


図 3.14 VOC の微生物分解過程

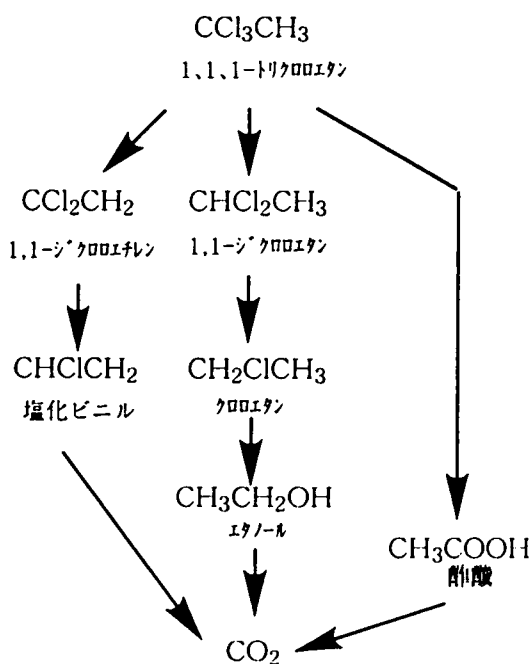
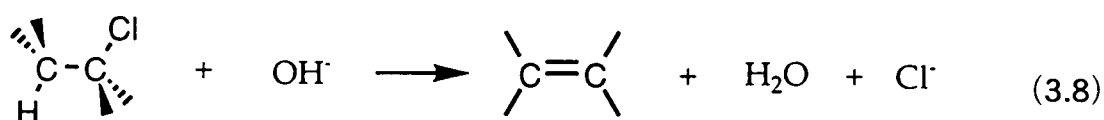


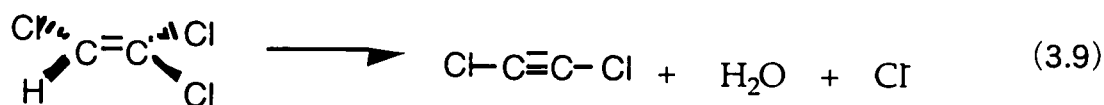
図 3.15 MC の分解過程

1,1-DCE が確認された。この反応は微生物反応ではなく化学的反応であるといわれている。この反応をみると、脱塩素反応と脱塩化水素反応が同時進行している。

ここで、TCE からジクロロアセチレンが生成する反応を脱塩化水素反応という。この反応は、化学反応で脱離反応の一つであり、E2 反応ともいわれている。その反応の一般式を次に示す⁷⁾。



この脱離反応では、炭素—炭素の結合が一重から二重、そして三重結合と不飽和度を上げていく。この反応を TCE に適用すると、式 (3.9) のようにジクロロアセチレンとなる。この反応は、アルカリ雰囲気中で生成しやすいことが知られている。ジクロロアセチレンは大気中で非常に不安定な物質であるが、毒性が非常に強い。



TCE や PCE で汚染された地盤を生石灰処理によって除去する際に、汚染地盤の雰囲気は生石灰の溶解によってアルカリ地盤となる可能性がある。このような状況でこれらの汚染物質がどのような反応で副産物を生成するかを、室内実験で確認した。

3. 5. 2 アルカリ雰囲気における温度の影響

(1) 実験方法

250mL のメスフラスコに蒸留水を入れ、その上にマイクロシリンジで所定濃度 (1mg/L と 500mg/L) になるように TCE を加え、マグネチックスターラーでよく攪拌した。アルカリ溶液としては、1N の水酸化ナトリウム (NaOH) 溶液を作成した。

試料溶液は、内容積が 20mL のバイアルビンを用い、所定濃度の TCE 溶液を 10mL 入れ、それに 1N NaOH 溶液を 0.1mL 添加した。そして、所定の温度 (乾燥炉で 60℃, オートクレーブで 120℃) で 2 時間養生した。そして、空冷後に、GC/MS で分析した。分析用標準試料としては、ジクロロアセチレンが市

販されていないために、1,1-DCE を用い、そして濃度は換算した。

(2) 実験結果

TCE の初期濃度が 500mg/L で、養生温度を 20℃ (293K), 80℃ (253K), 120℃ (393K) としたときのガスクロマトグラフを図 3.16 に示す。

リテンションタイム (RT) が 7.73 はジクロロアセトンであり、11.38 と 11.51 は TCE である。養生温度が 120℃ のときは、この 2 物質しか検出されていないが、20℃ (293K) と 80℃ (353K) では早い時間 (RT=4.14) と遅い時間 (RT=12.94 と 15.80) でピークが検出された。RT が 12.94 は PCE であることが同定された。RT が 15.81 は、ペンタクロロ 1-プロペンと同定され、TCE のエチレンが複雑な重合反応をしている様子が考えられる。RT が 4.14 で検出されたものは、プロパンとエチレンオキシドの 2 つが考えられるが、エチレンオキシドを生成する反応は考えにくい。このピークは養生温度が 80℃ (353K) のときにのみ検出されている。一般に、初期物質よりも早い時間の RT をもつ物質は、分解されたことを示し、遅い時間の RT をもつ物質は化合して質量を増したことを示すと言われる。これによると、高い温度 (120℃ (393K)) では、単純に脱離反応でジクロロアセチレンが生成するが、それ以下の養生温度では複雑な反応をするようである。

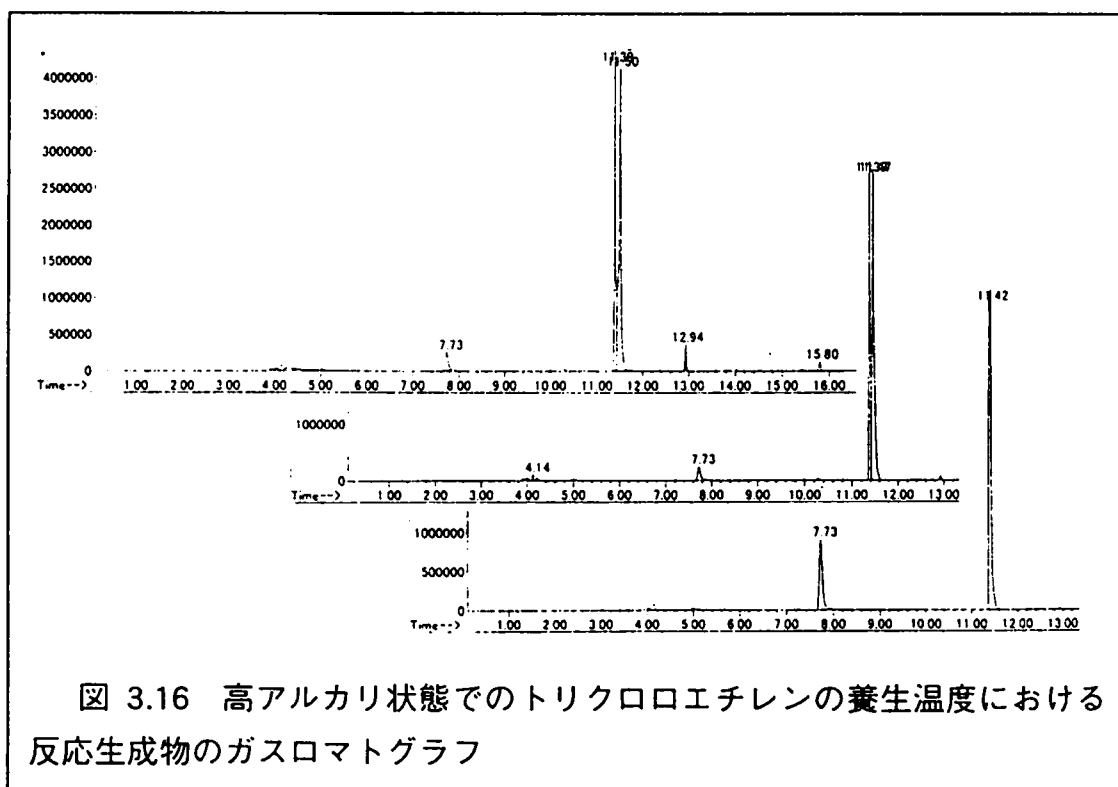


図 3.16 高アルカリ状態でのトリクロロエチレンの養生温度における反応生成物のガスクロマトグラフ

さらに，TCE の初期濃度が 500mg/l (3.802mM) のときには，常温 (20℃ (293K)) でも高アルカリ雰囲気でジクロロアセチレンを生成することがわかった。そこで，初期濃度を变化させたときのジクロロアセチレンの生成状況を調べた。

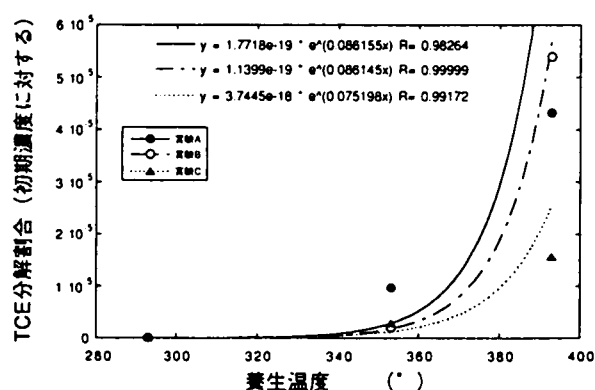


図 3.17 TCE の養生温度における分解割合

アルカリ性雰囲気で，初期濃度 0.1, 1.0, 10 mg/L とし，養生温度を 20℃ (293K)，80℃ (353K)，120℃ (393K) としたときのジクロロアセチレンの生成割合を図 3.17 に示した。縦軸の変化率は TCE の分解率を表している。分解率はどの初期濃度でも温度の上昇に対して指数的に増大することがわかる。これを数学的に示すと，分解割合は温度をべき数として自然定数 (e) の指数関数となる (式 (3.10))。その時の各初期濃度における相関係数 (R) は 98% 以上であった。すなわち，

$$\alpha = a \cdot e^{b \cdot T} \quad (3.10)$$

で表せる。ここで， α : TCE の分解割合 (C/C_0)， T : 養生温度 (絶対温度)

この 3 ケースの実験結果からそれぞれの係数を求めると， a は 2×10^{-19} ， b は平均で 0.08 とおくことができる。よって，

$$\alpha = 2 \times 10^{-19} \cdot e^{0.08T} \quad (3.11)$$

となる。

TCE はアルカリ雰囲気で分解してジクロロアセチレンを生成するが，ジクロロアセチレンは不安定であることが知られていることから，TCE の分解量とジクロロアセチレンの生成量とは，必ずしも等しくない場合がある。そこで，本実験で得られたデータを，TCE の分解量とジクロロアセチレンの生成量の関係として表 3.11 に示した。

試料番号-5 で分解量と生成量に差 (割合の欄) がわずかに生じたが，その他の試料ではほとんど同一量 (1.0 に近い) となったことから，実験は高精度で行えたことと，生成量がナノ M (10^{-9} M) 程度の場合では 2 時間内で分解しないことがわかった。

ジクロロアセチレンは，TCE の初期濃度が 10 mg/L (0.076mM) までは，養生温度 293K ではアルカリ性雰囲気でも生成しない。しかし，353K となると初

表 3.11 ジクロロアセチレンの生成割合

番号	養生温度 (K)	TCE			DCA	割合 減少濃度/生成濃度
		初期濃度 μM	2 H後の濃度 μM	減少濃度 nM	生成濃度 nM	
1	293	0.1108	0.1108	0	0	-
2	353	0.3148	0.3118	3.04	3.05	1.0028
3	393	0.1232	0.1179	5.33	5.26	0.988
4	293	0.1108	0.1108	0	0	-
5	353	0.3726	0.3719	0.761	1.05	1.3832
6	393	0.1171	0.1108	6.32	6.11	0.9665
7	293	34.677	34.677	0	0	-
8	353	70.925	70.722	203	203	0.9998
9	393	36.31	35.741	568	568	0.9999

期濃度が $0.3\mu\text{M}$ 程度で 1% 程度の 3nM の生成があった。そして 393K となると、初期濃度が $0.1\mu\text{M}$ 程度で 5 から 6% 程度の生成で、初期濃度が $36\mu\text{M}$ 程度で 1.5% 程度の 550nM 程度生成した。

3. 5. 3 初期濃度の影響

初期濃度は 0.1mg/L ($0.7605\mu\text{M}$)、 1.0mg/L ($7.605\mu\text{M}$)、 10mg/L (0.076mM)、そして 500mg/L (3.802mM) の 4 水準とし、養生温度は 293K, 353K, 393K の 3 水準で行った。高アルカリにおいて 2 時間養生では 293K ではジクロロアセチレンは生成しないことから、養生温度が 80°C と 120°C での生成物に着目した。

ジクロロアセチレンの生成率は、初期濃度が高くなるにつれて低下していることが図 3.18 から読み取れる。この脱離反応 (E2) が温度に対して一次の関係であれば、生成割合は一定と

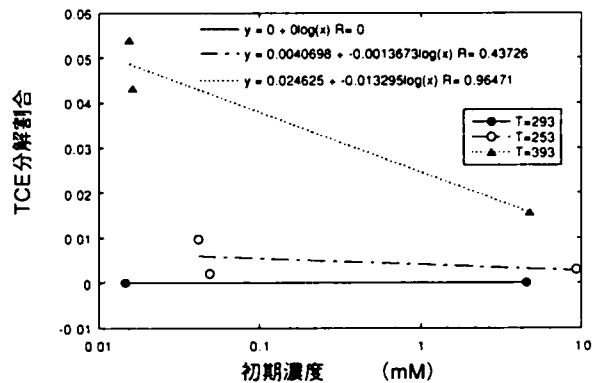


図 3.18 TCE 初期濃度と分解割合の関係

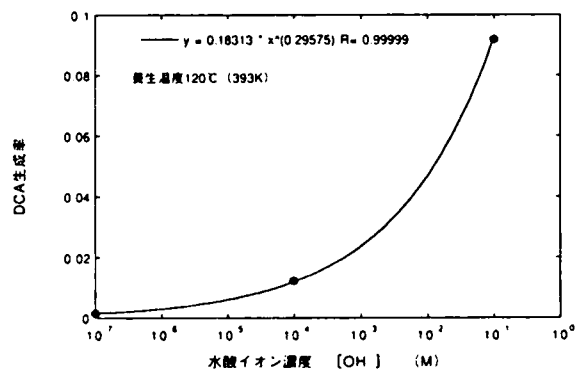


図 3.19 pH 変化によるジクロロアセチレンの生成率

なるが、初期濃度が 0.076mM 以上となると急激に低下することは、生成物による阻止作用によるものと考えられる。

3. 5. 4 pH の影響

TCE の初期濃度を一定とし、養生温度を 120℃ (393K) として、水酸化ナトリウムによる pH を変化させたときの、ジクロロアセチレンの生成率の変化を調べた。ジクロロアセチレンの生成率は、TCE の初期濃度に対する低下濃度の割合として表した。その結果を pH を水酸イオン濃度に置き換えて図 3.19 に示した。

ジクロロアセチレンの生成率は、pH が大きくなるのに対して指数的に増大する傾向がある。pH が 7 の中性状態でも、120℃ (393K) の養生温度ではわずかにジクロロアセチレンが生成し、生成率は水酸イオン濃度に対して指数関数として表すことができる。

すなわち、

$$\text{生成率} = 0.18 \times [\text{OH}^-]^{0.3} \quad (3.12)$$

となる。

この関係式から、養生温度が 120℃ (393K)、pH が 13、養生時間が 2 時間の条件で、初期濃度の約 10% が分解することになる。ジクロロアセチレンの生成率は、養生温度に対しては、式 (3.11) に示したように、指数関数として表される。したがって、初期濃度から養生温度によって式 (3.11) を用いて初期のジクロロアセチレン濃度を求め、その後、水酸イオン濃度によって式 (3.12) からジクロロアセチレンの生成量を予測して求めることができる。

3. 5. 5 粘土や土の影響

固液比が 1 : 10 (質量) になるように TCE 水溶液に関東ローム、ベントナイト、カオリン、ゼオライトをそれぞれ混入して、pH を 7, 10, 13 と、養生温度を 20℃ (293K), 80℃ (353K), 120℃ (393K) と変化したときのジクロロアセチレン生成率を調べた。

ベントナイトの場合は、粘土がない場合にジクロロアセチレンが生成する条件である pH13 で、養生温度が 120℃ でもジクロロアセチレンは生成していない。しかし、図 3.20 に示すように、RT が 4.14 のところに、養生温度が 80℃ までは単一のピークが、養生温度が 120℃ では複数のピークが表れた。RT=4.14 の位置のピークは、前にも記したが、炭酸ガスと思われる。これは、ベントナイトの中に炭酸ソーダが入っているためと思われる。

カオリンやゼオライトの場合もベントナイトと同様に分解生成物のピークは検出されるが、合成されたものはない。ジクロロアセトンの RT は、図にみるように 7.73 付近にあることから、そのようなピークはこれらの粘土を添加した場合はみあたらない。

その結果、上に記したように、80℃付近からジクロロアセチレンは生成しはじめ、pH は 10 ではほとんど生成がなかった。すなわち、土が介在すると、生成率は低下する傾向を示す。

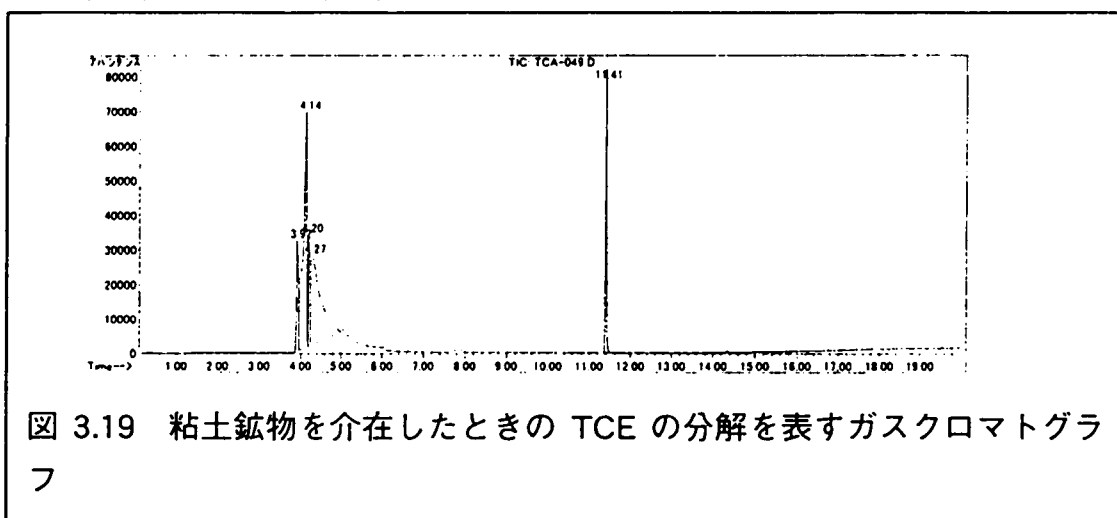


図 3.19 粘土鉱物を介在したときの TCE の分解を表すガスクロマトグラフ

3. 5. 6 養生時間

養生温度を 80℃ (353K) とし、pH を 10 と 13 に固定した状態で TCE の養生時間に対する分解とジクロロアセチレンの生成の変化を調べた。その生成割合を図 3.21 に示す。

TCE は、養生時間が 2 時間ほどでほとんど分解し、そのあと漸次減少していく傾向を示す。減少率を養生時間の多項式で近似すると相対変位は 90%を得ることができた。実験結果からは、pH が 13 のときよりも 10 のときの方が分解速度が早くなったが、これは実験誤差と考えられる。養生時間 1 ケースに対してメジウムビン 1 個使用することから、個体誤差が生じたのではないと思われる。

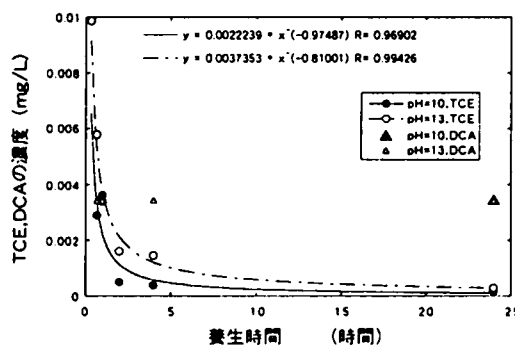


図 3.21 養生時間に対する TCE とジクロロアセチレンの生成関係

ジクロロアセトンの生成は、pH10 のときに初めて検出されたが、pH 13 で

は 1 時間経過後から検出され、24 時間経過後もその生成量は大きく変化しなかった。両 pH において、TCE の分解量とジクロロアセトンの生成量が合わない。pH 13 のときは、1 時間経過後に TCE の大半が分解し、その量に合ったジクロロアセチレンが生成しているが、その後 TCE が分解を進めてもジクロロアセチレンの濃度は増加しない。このジクロロアセチレンの濃度が変化しないのを測定誤差としても、pH 10 における 24 時間経過までの TCE の濃度低下に対するジクロロアセチレンが検出されないことは、理解できにくい。もし、TCE が脱離反応してもジクロロアセチレンになるとは限らないが（図 3.13 参照）、そのクロマトグラフからは、特殊な吸収ピークは観察されていない。したがって、pH 10 における TCE の分解は、直接ジクロロアセチレンの生成に結びついていないと理解し、養生時間が 4 時間以上で初めて生成とする方が妥当である。

3. 5. 7 その他の VOC の場合

(1) ベンゼン、トルエン共存の影響

汚染地下水では、TCE 以外にベンゼン（BZ）などの環状芳香族有機化合物が共存している場合があるので、上記の検討と同様に、高アルカリ、高温における反応を調べておく必要がある。

芳香族化合物と BZ とトルエンの 1mg/L 濃度を用い、TCE の濃度は 1mg/L とした。養生温度を 20℃（293K）、80℃（353K）、120℃（393k）の 3 水準とし、アルカリ条件は、苛性ソーダで pH13 とし、養生時間は 2 時間とした。

実験結果を図 3.22 のクロマトグラフで示した。

ジクロロアセチレンは BZ、トルエンとも 293K では生成しておらず、353K ではじめて検出された。そして、生成が予想されたクロロベンゼンは検出されていない。

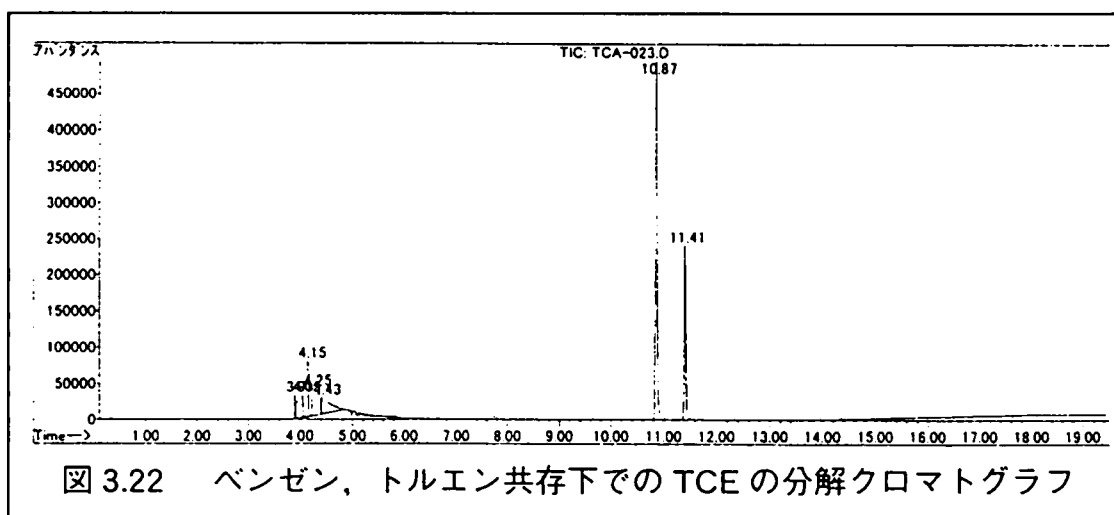


図 3.22 ベンゼン、トルエン共存下での TCE の分解クロマトグラフ

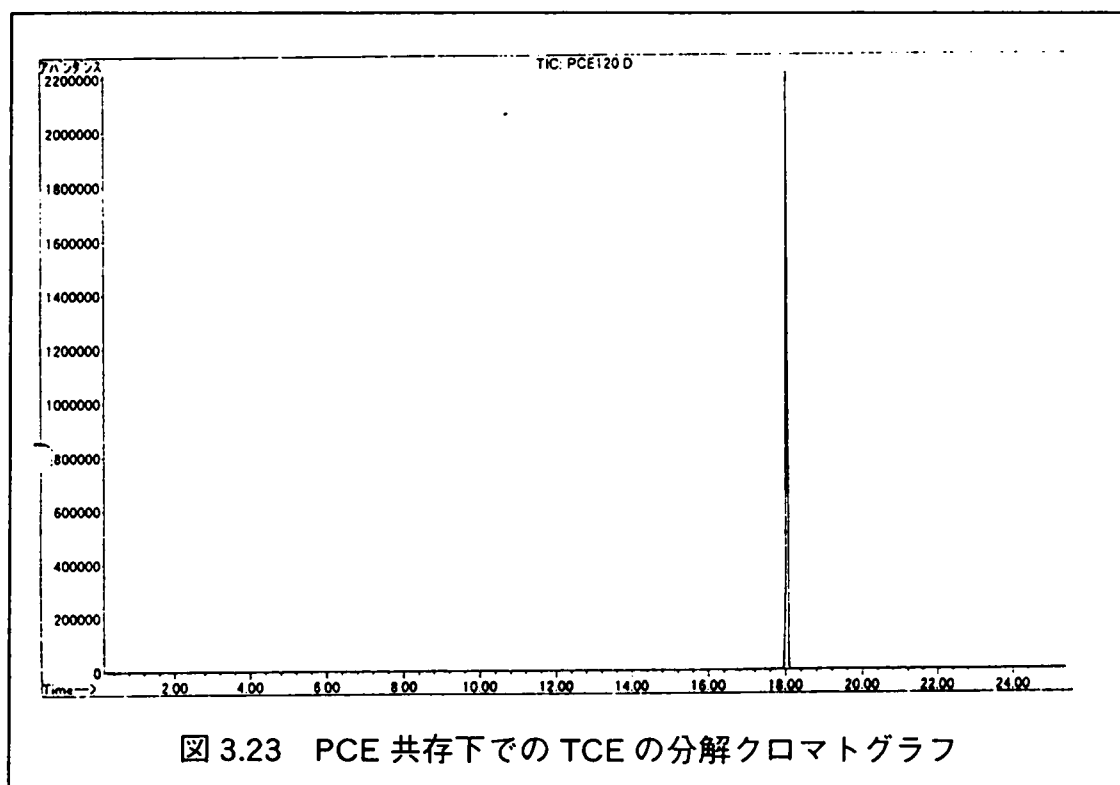


図 3.23 PCE 共存下での TCE の分解クロマトグラフ

(2) PCE の分解

高アルカリ、高温状態での TCE の分解反応をいろいろな角度からみてきたが、ジクロロアセチレン生成は脱離反応 (E2) であることがほぼ明らかとなった。この反応のみが生じておれば、PCE では炭素-水素結合がないことから、この反応は生じないと予想される。

確認のために同一実験条件で行ったが、図 3.23 のようにジクロロアセチレンのピークは観察されなかった。

3. 6 考 察

- (1) PCE は、高アルカリ、高温養生においてもジクロロアセチレンを生成しないことから、脱離反応 (E2) は生じないことがわかる。これは、文献 8 からも推察できることで、PCE のように水素基がないとこの反応は進まない。すなわち、PCE で汚染された地盤は、微生物による分解のない状態ではアルカリ薬剤では不活性な状態である。しかし、PCE が微生物で分解されて TCE となると、アルカリ薬剤によって毒性の強いジクロロアセチレンが生成する可能性がある。
- (2) TCE からジクロロアセチレンの生成は、養生温度、養生時間、そして pH に影響され、初期濃度には相関関係がなかった。

養生温度，すなわち生石灰の水和反応熱は，生石灰単体が水和反応したときに出るエネルギーは式（3.5）によって算出される．文献 9 によると，飽和状態にある土に生石灰を加えた時の上昇温度を求めている．すなわち，

$$\Delta t = \frac{Q \cdot a_w}{1.32 \cdot a_w \cdot C_r \cdot W_n \cdot C_w + 100C_s} \quad (3.13)$$

ここで， Δt ：上昇温度， Q ：生石灰が消石灰になる時の発熱量（1.56kcal/mole）， a_w ：生石灰重量混入率%／乾燥土量， C_c ：消石灰の比熱 1.289kcal/kg℃， W_n ：試料土の自然含水比， C_w ：水の比熱 1.0kcal/kg℃， C_s ：粘土粒子の比熱 0.22kcal/kg℃．

関東ロームを用いて実験した結果は，式（3.13）で求めた理論上昇温度よりも小さかった．そして，乾土あたり生石灰を 20% 添加したときでも温度上昇値は 30℃ から 40℃ であった．図 3.11 にみるように，生石灰の添加量が 100kg（これは a_w で表すと約 10%）のときに最高温度が 50℃ を示し，上昇温度としては 30℃ となる．この結果は文献 9 の結果よりも大きな値となる．また，この文献で，パイル状に打設した時の上昇温度も測定しており，最高温度で 141℃ であったと報告している．

土に生石灰を添加して混合した状態の発熱温度に関して実験値と理論値に差異があるが，これは土の比熱の取り方，蒸発する水の量の算定などで生じたものと考えられる．

養生時間，すなわち暴露時間であるが，実地盤内でどれほど長く滞在するかの問題であり，これについては正確にはわからない．しかし，図 3.20 で示したように，TCE は比較的早く分解することがわかったので，本実験で採用した 2 時間は，若干短くはあるが，分解過程を評価するには適当な時間であったと判断する．

TCE の分解速度は，図 3.21 から時間のべき関数で表せた．すなわち，

$$[TCE] / [TCE]_{in} = a \cdot t^b \quad (3.14)$$

ここで， $[TCE]_{in}$ は TCE の初期濃度， $[TCE]$ はある時間経過後の TCE の濃度， t は経過時間（単位は時間）， a と b は係数である．

実験から， a は 0.2 から 0.4， b は -0.8 から 1.0 が得られた．これは，初期濃度を 1 として，時間経過による濃度減少量を初期濃度で除した値

である。実験ケースが少ないために、より正確な値を得るためには、さらに多くの条件を考慮した実験を行う必要がある。しかし、TCE が分解する条件においては、時間のべき指数関数として表すことができることがわかった。

この分解速度に与える因子として、pH と温度がある。pH は水酸イオンと同意義であり、実験では、分解率は温度と水酸イオンの指数関数として表せることがわかっている。したがって、本実験からえられた結果では、

$$\alpha = c \cdot [\text{OH}^-]^d \cdot e \cdot e^{fT} \quad (3.15)$$

ここで、 α ：分解率， $[\text{OH}^-]$ ：水酸イオン濃度， T ：ケルビン温度， c ， d ， e ， f は係数である。

実験結果から、各係数は、 $c:0.18$ ， $d:0.3$ ， $e:2 \times 10^{-19}$ ， $f:0.08$ であったので、次式が得られる。

$$\alpha = 0.36 \times 10^{-19} \cdot [\text{OH}^-]^{0.3} \cdot e^{0.03T} \quad (3.16)$$

3. 7 第3章のまとめ

- (1) VOCs で汚染された地盤を浄化する際に、4 種類の相（地下水、間隙ガス、地盤、そして液状の VOC）にある VOC を検討する必要がある。地下水中の VOC は、アルカリ側に pH が変化してもその溶解度は変わらず、ほぼ文献から得られる物理定数を用いることができる。これは、解離性の化合物ではないからである。さらに、間隙における混合ガスにおいても、一部の化合物をのぞいて分圧の法則が成立する。
- (2) 汚染地盤に生石灰を添加して浄化する場合の効果を、粘性土と砂質土に分けて室内試験で調べた。含水比は、砂質土では理論値とほぼ同じであったが、粘性土では理論値よりも大きくなった。発熱温度は、反対に砂質土の方が理論値よりも小さくなり、粘性土は理論値とほぼ同じであった。粘性土に対する生石灰添加量と発熱温度の関係は、添加量が m^3 あたり 150kg を越えると、理論値よりも低い発熱温度となった。土の中には十分な間隙水がありながらも水和に寄与できない間隙水があるものと考えられる。
- (3) 本研究の主題である、生石灰の水和反応で土中から VOCs を除去する際に、土中は高温、高アルカリ状態に置かれることから、このような条件で、塩素で飽和していない VOCs は脱離反応で副生成物を生成する。TCE は高温、高アルカリ状態でジクロロアセチレンを生成することがわかり、その生成状態を室内試験で求めた。その結果、TCE の分解速度は、温度（ケルビン）と水酸イオンの指数関数で表すことができる。そして、分解は数時間のうちに終結し、ジクロロアセチレンを生成する。

参考文献

- 1) 中杉修身, 足立教好, 川村和彦: 揮発性有機塩素化合物による表層土壌汚染調査, 第 4 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会, pp.289-294, 1995.
- 2) 中杉修身: 土壌・地下水の現状と対策, 廃棄物学会誌, 5, pp.164-173, 1994.
- 3) Mortland, M. M.: Ground Water Quality, New York, John Wiley, pp.370-386, 1985.
- 4) 忽那周三, 寺山利加, 指宿堯嗣: 粘土鉱物上の 1,1,1-トリクロロエタンの吸着と反応, 日本化学会第 61 回春季年会講演予稿集 I, p.39, 1991.
- 5) Kirickhoff, S.W., Brown, D.S. and Scott, T.A.: Water Research, 13, pp.241-248, 1979.
- 6) 松尾新一郎監修: 特許よりみた石灰安定処理工法, 昭和 52 年, p. 5, 日刊工業新聞社.
- 7) 伊藤 摺, 児玉三明: マクマリー 有機化学概説 第 3 版, pp.232-235, 東京化学同人, 1996.
- 8) 工藤矩弘, 下田正雄, 土屋喜代雄, 高橋秀雄: 土中における生石灰の消化速度, pp.23-33, 1967.
- 9) Reymond, A. Saunders: A New Hazard in Closed Environmental Atmospheres, Arch. Environ Health, 4, pp.380-384, 1967.

第 4 章 生石灰と汚染土の反応モデル

4.1	はじめに	IV-1
4.2	生石灰混合による浄化工法の概要	IV-1
4.3	モデル式の導入	IV-3
4.4	モデル式の解	IV-7
4.4.1	モデル条件	IV-7
4.4.2	解析結果	IV-7
4.5	まとめ	IV-11
	参考文献	IV-12

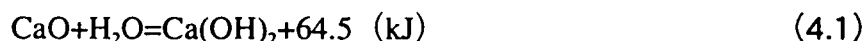
4. 1 はじめに

本章の内容は、VOCで汚染された地盤を、原位置において生石灰を地盤に添加・混合して浄化する方法の浄化予測モデルを作成することと、仮想した汚染地盤に対してこのモデルを用いて汚染物質を除去する可能性を確認することである。

VOCで汚染された地盤の中におけるVOCと土構成物質との相互関係は、①土粒子に吸着するか、②地下水に溶解するか、③間隙空間に揮発して存在するか、④そのまま存在するかの4つの形態が考えられる¹⁾。それらの関係は前章の図3.1に示した。

VOCが地盤に浸透して地盤中にある状態は、溶解、吸着、揮発等の現象が生じており、その割合は汚染物質と各相の物理・化学定数で決められる。そして、それぞれの間で熱力学的に平衡が成立している。この系の中に生石灰を入れることによって生じる現象も熱力学的平衡が成立するものと思われる。

生石灰(酸化カルシウム:CaO)は水と反応して消石灰(水酸化カルシウム:Ca(OH)₂)を生成する。この反応は発熱反応で、式(4.1)に示すように、1molの生石灰と1molの水から1molの消石灰が生成し、15.6kcal(65.4kJ)の熱が発生する²⁾。



地盤と生石灰の混合による発熱・脱水作用の組み合わせから、簡単な熱力学的平衡モデルを作成し、VOCの浄化効果を評価した。基本的には、Johnsonらが求めた真空抽出法の熱力学的平衡モデルを用い³⁾、それに、式(4.1)の化学反応を組み入れてアルゴリズムを作成した。

4. 2 生石灰混合による浄化工法の概要

原位置で粉体状の生石灰を地盤と混合して地盤改良する方法として、図4.1に示すように、軟弱地盤の改良工法の一つである粉体噴射攪拌(DJM: Dry Jet Soil Mixing)工法がある。この工法の特徴は、

- ① 軟弱地盤中にカラム状の改良柱体を造成する。
- ② 粉体状の改良材を使用するために、柱体の強度増加が高い。したがって、改良が難しい超軟弱地盤にも適用可能である。
- ③ スラリー工法と異なり、地中に入れる材料の量が少ないために、排出残土や汚泥が少ない。

などである⁴⁾。

この工法を用いて汚染地盤を浄化するための操作フローを次に示す。

- i. 粉体状生石灰とその供給に用いる圧縮空気を同時に噴射する。
- ii. 粉体状生石灰と汚染地盤とを攪拌混合して、地盤に存在する汚染物質の揮発を促進させる。
- iii. 地中に送った生石灰は全量土と攪拌するが、圧縮空気は全量攪拌ロッドの軸に沿って地上に排気され、攪拌ロッドの先端に設置したフー

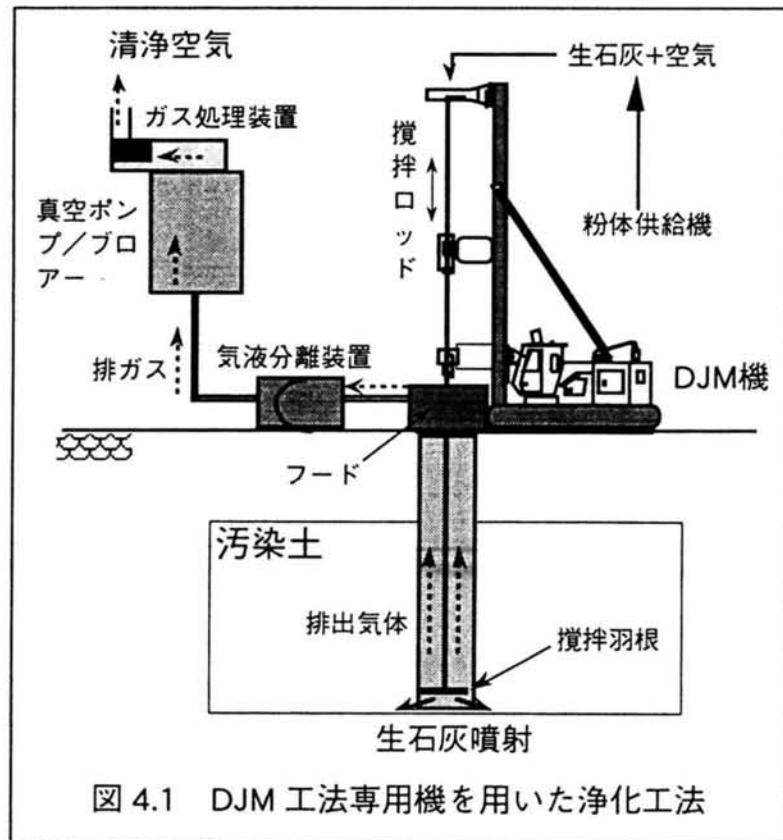


図 4.1 DJM 工法専用機を用いた浄化工法

- ド内に捕捉されて、大気に拡散しないようにブローアで吸い出す。
- iv. 排出空気中にある粉体は気液分離装置で捕捉され、ガス体の汚染物質は活性炭等が充填された処理装置で処理され、清浄化された空気が排出される。

この順で行われ、汚染物質を大気に放出することなく原液として回収する。

他工法による浄化工事も同じであるが、まずは汚染地盤の汚染状況を調査し、浄化予測と浄化計画をたてた後に実施され、浄化が目的通り進んでいることを確認するためのモニタリングを行なう。どのような工法においても、浄化方法とその規模を決定して浄化が完了する期間を予測をする必要がある。すなわち、浄化工法の設計ができなければならない。

現実的には、汚染土を採取して、室内で攪拌混合実験によって生石灰の添加量と浄化に対するフィージビリティスタディができるが、原位置から汚染土を採取することに対する誤差もあることから、予測モデルを作成して可能性を検討することとした。

4. 3 モデル式の導入⁵⁾

モデル作成上の仮定条件として、閉鎖土塊中のガス、VOCs 原液、間隙水、そして土粒子の間にはすべて熱力学的平衡が成立するものとし、熱伝達および熱平衡は系内において瞬時に成立するものとする。

対象とする土塊中において、温度上昇にともなって汚染化学種、間隙水、および熱量の排出量と、土塊中に存在するそれらの量は、時間の関数として導かれる。すなわち、

①物質

$$\frac{dM_i}{dt} = -QC_i - C_i(\beta - 1)\varepsilon V \quad (4.2)$$

②水

$$\frac{dM_{H_2O}}{dt} = -QC_{H_2O} - C_{H_2O}(\beta - 1)\varepsilon V - M_{CaO} \quad (4.3)$$

③熱量

$$\frac{dW}{dt} = \left\{ A \cdot M_{CaO} - \frac{Q}{B} c_p M_{w, gas} (T - T_0) - U_v - U_w \right\} \tau \quad (4.4)$$

ここに

M_i : 地盤中に存在する i 種の物質のモル数	
Q : 吐出量 (排気量)	(cm^3/sec)
C_i : 気相における i 種の物質のモル濃度	($/\text{cm}^3$)
β : 気相における気体膨張係数	($/\text{sec}$)
ε : 気相における間隙率	
V : 汚染土の体積	(cm^3)
M_{H_2O} : 土中に存在する水の総モル数	(mole)
C_{H_2O} : 気相における水蒸気濃度	(mole/cm^3)
M_{CaO} : 単位時間に反応する生石灰モル数	(mole/sec)
W : 土中に与えられた熱量	(cal)
c_p : 気相部分の気体の比熱	($\text{cal}/\text{g K}$)
$M_{w, gas}$: 気相部分の平均モル質量	(g/mole)
T_0 : 初期の土中温度	(K)

T : 土中温度 (K)

U_v : 気相部分の気体膨張とともに系外に放出された熱量 ($\cong 0\text{cal}$)

U_w : 気相部分の気体膨張仕事量 ($\cong 0\text{cal}$)

r : 系外放射熱量係数

$A=15,600$: 式 (4-1) の発熱量 (kcal/mol)

$B=22,400$: モル体積 (mL/mol)

熱量に関する式 (4.4) は、生石灰の添加 (M_{CaO}) にともなう発熱 (第 1 項) から、気相の温度上昇に使われる熱量 (第 2 項) や系外に放出する熱量 (U_v), そして気相の膨張仕事量 (U_w) などが吸熱として作用することを示す。さらに式 (4.2) と式 (4.3) とは、土中の水 ($M_{\text{H}_2\text{O}}$) と汚染物質 (M_i) とが、発熱作用と圧縮空気量 (Q) とによって系内の濃度が低下することによる平衡を示している。

(1) 物 質

生石灰を添加・混合することによって生じる熱量は、土の温度上昇、水の温度上昇と気化、汚染物質の温度上昇と気化に費やされるから、土中の熱平衡状態は次式で与えられる。

i 種の物質が土中の 4 相 (図 3.1 参照) に存在する平衡状態方程式は次式で表わされる。

$$M_i = \frac{Z_i P \epsilon V}{RT} + x_i M^{\text{HC}} + y_i M_i^{\text{H}_2\text{O}} + k_i y_i \frac{M_{\text{soil}}}{M_{w, \text{H}_2\text{O}}} \quad (4.5)$$

ここに、

Z_i : 気相における i 種の物質のモル分率

P : 気相における全圧力 (atm)

R : 気体定数 (82.1 cm³/mole-K)

x_i : 原液相における i 種の物質のモル分率

M^{HC} : 原液相の全モル数 (mole)

y_i : 間隙水に溶解している i 種の物質のモル分率

$M_i^{\text{H}_2\text{O}}$: 間隙水のモル数 (mole)

k_i : i 種の物質の吸着率平衡定数

M_{soil} : 汚染土の乾燥質量 (g)

$M_{w, \text{H}_2\text{O}}$: 水のモル質量 (18g/mole)

右辺第 1 項が、ガス中に存在する化学種の量、第 2 項、第 3 項、第 4 項はそれぞれ原液相中、地盤中、地盤吸着相中の化学種の量を表わしている。

ガス相は、理想気体、原液相が理想混合相として扱えば、次に示す平衡が成り立つ。

$$Z_i P = x_i P_i^V = a_i y_i P_i^V = C_i RT \quad (4.6)$$

ここに、

P_i^V : i 種の物質の蒸気圧 (atm)

a_i : 水中における i 種の物質の活動係数

式 (4-6) を式 (4-5) に代入すると次式のように x_i に関する方程式になる。

$$x_i \left\{ \frac{P_i^V eV}{RT} + M^{HC} + \frac{M_l^{H_2O}}{a_i} + \frac{K_i M_{soil}}{a_i M_{w,H_2O}} d(M_l^{H_2O}) \right\} = M_i \quad (4.7)$$

$$\begin{aligned} d(M_l^{H_2O}) &= 0 & \text{if } M_l^{H_2O} &= 0 \\ d(M_l^{H_2O}) &= 1 & \text{if } M_l^{H_2O} &> 1 \end{aligned}$$

x_i は原液相の i 種のモル分率であるから、

$$x_i = M_i^{HC} / M^{HC} \quad (4.8)$$

$$\sum x_i = \sum M_i^{HC} / M^{HC} = 1.0$$

式 (4-7) と (4-8) 式は原液相が存在した場合の平衡状態式であるので、 M_i (I 種の土中濃度) の原液相が存在しない程濃度が小さい場合、次式となる。

$$a_i y_i = \frac{M_i}{\frac{P_i^V eV}{RT} + \frac{M_l^{H_2O}}{a_i} + \frac{K_i M_{soil}}{a_i M_{w,H_2O}} d(M_l^{H_2O})} \quad (4.9)$$

(2) 水

$$M^{H_2O} = \frac{P_{H_2O}^V eV}{RT} + M_l^{H_2O} \quad (4.10)$$

次に生石灰が加えられた時の土中の熱平衡状態は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \Delta W = & \left\{ M_{soil} C_{soil} + M_l^{H_2O} M_{w, H_2O} C_{H_2O} + \sum (x_i M^{HC} M_{w, i} C_i) \right\} \Delta T \\ & + H_{H_2O} \left[\frac{18 eV}{22400} \frac{P \{ P_{H_2O}^V(T + \Delta T) - P_{H_2O}^V(T) \}}{P - P_{H_2O}^V(T + \Delta T) \{ P - P_{H_2O}^V(T) \}} \right] \\ & + \Delta H_i \left[\frac{M_{w, i} eV}{22400} \frac{P \{ P_i^V(T + \Delta T) - P_i^V(T) \}}{P - P_i^V(T + \Delta T) \{ P - P_i^V(T) \}} \right] \end{aligned} \quad (4.11)$$

C_{soil} : 土粒子の比熱 ($\div 0.2 \text{ cal/g K}$)

C_{H_2O} : 水の比熱 ($\div 1.0 \text{ cal/g K}$)

C_i : i 種の物質の比熱 (cal/g K)

ΔT : 単位時間当りの上昇温度 (K/sec)

H_{H_2O} : 水の気化熱 (cal/g)

$P_{H_2O}^V$: 水の蒸気圧 (atm)

H_i : i 種の気化熱 (cal/g)

P_i^V : i 種の蒸気圧 (atm)

さらに地盤中の間隙においては常に次式が成り立っている

$$\sum \frac{M^{HC} x_i M_{w, i}}{r_i V} + \epsilon + \frac{M_l^{H_2O} M_{w, H_2O}}{V} - \epsilon_{all} = 0 \quad (4.12)$$

ここで,

ρ_i : i 種の密度 (g/cm^3)

原則として式 (4-7), 式 (4-8), 式 (4-9) を解き, 原液相がすべてなくなった場合は式 (4-7) と式 (4-8) を解く.

式 (4-7) と式 (4-8) で, 未知数は M^{HC} , ϵ であり, M^{HC} , ϵ を変数とするニュートンラプソン法を用いて以下のように解く.

$$x_i = x_i(M_{HC}, \epsilon)$$

$$f(M_{HC}, \epsilon) = \sum x_i - 1 = \sum x_i(M_{HC}, \epsilon) - 1$$

$$g(M_{HC}, \epsilon) = \sum \frac{M^{HC} x_i M_{w, i}}{r_i V} + \epsilon + \frac{M_l^{H_2O} M_{w, H_2O}}{V} - \epsilon_{all}$$

これに初期値を与えて,

$$f(M_{\text{HG}}^{\text{S}}) = 0$$

$$g(M_{\text{HG}}^{\text{S}}) = 0$$

として解く。

M^{C_0} がゼロになった場合には、式 (4.9) を解く。

(3) 熱 量

単位時間における温度変化は式 (4.4) と式 (4.1) から、以下のように解く。

$$\frac{dW}{dt} = h \quad , \quad \frac{dW}{dT} = i$$

とすると、微分式から、

$$\frac{h}{i} = \frac{dW}{dt} \frac{dT}{dW} = \frac{dT}{dt}$$

となる。

4. 4 モデル式の解

生石灰を汚染地盤に添加し、汚染物質が発熱によって除去されるメカニズムをモデル化して作った式から、実際の数値を与えて浄化予測をたてる。作成したモデル式から得られるアウトプットは、発熱温度、含水比、そして汚染土濃度である。

以下には、変動因子として生石灰の添加量、汚染物質、そして土の状態をとり、それぞれの場合の浄化速度や発熱温度の変化を取りまとめた。

4. 4. 1 モデル条件

改良体の径を 1m とし浄化深度を 10m と仮定する。施工方法は、貫入→引抜き（生石灰混合）→貫入→引抜きの順である。解析においても、一回目の引抜き時に生石灰を添加する条件で行う。

施工条件は、改良柱体の径を 1.0m とし、貫入速度を 1.0m/min、吸引風量を 5.0m³/min とした。

解析条件は表 4.1 に示すように、土の種類としては粘性土と砂質土の二種類とした。そして、VOC を吸着して浄化速度に強く影響する有機物含有量を、粘性土で 2% と 8% とし、砂質土は 0.2% のみとした⁶⁾。生石灰添加量は、0, 50, 100 kg/m³ の 3 種類とした。

4. 4. 2 解析結果

(1) 生石灰添加と温度の関係

粘性土における生石灰添加の効果を図 4.2 に示す。生石灰添加前の土の温度は 15℃とし、生石灰添加後土の温度は急激に上昇し、その後吸気による効果で

表 4.1 解析条件

CASE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
土の種類	粘 性 土						砂 質 土			
土の体積 (m³)	7.85									
土の乾燥密度 (t/m³)	1.25						1.45			
質量 (t)	9.81						11.38			
間隙率	0.5						0.45			
飽和度 (%)	99.9						95			85
有機物含有量 (%)	2			8			0.2			
排気量 (m3/min)	5									
石灰添加量 (kg/ m³)	0	50	100	0	50	100	0	50	100	0

徐々に低下する傾向を示す。

図 4.3 に生石灰添加量と土の最高温度の関係を示す。土の最高温度は生石灰添加量に比例するが、砂質土の方が粘性土よりも発熱温度が高い、これは、対象土の質量の影響である。

(2) 浄化速度

図 4.4 に、空気だけを汚染土に送って浄化した場合の浄化速度を示した (CASE-1, CASE-4, CASE-7)。縦軸は、残留濃度を初期濃度で除した浄化率 (C/C_0) で表した。砂質土の場合、送気だけで浄化するのに約 25 分を要す。これは、飽和度には関係しない。粘性土の場合は、有機物含有量が大きくなると

浄化時間が長くなる。VOC は、土の中の有機物に吸着される性質をもっていて、

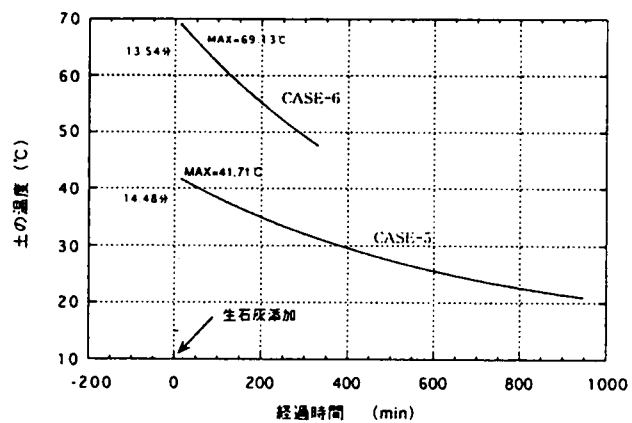


図 4.2 粘性土に生石灰を添加した時の発熱温度

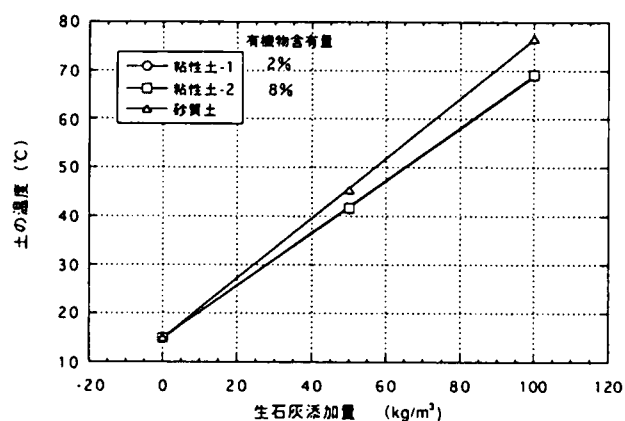


図 4.3 生石灰添加量と土の最高温度の関係

通気だけでは除去しにくいことを表している⁷⁾。

CASE-1 から CASE- 3 の TCE 浄化速度を図 4.5 に示す。浄化開始から 10 分経過して生石灰を添加すると同時に、TCE の揮散が促進され、浄化率が急激に低下して浄化時間が短縮される。生石灰添加量が大きくなる

と浄化時間は短縮される。

図 4.5 から、土中に空気を送って浄化する Soil Venting 法では、浄化に要する時間は粘性土で約 120 分となる。この間に送った空気量は、毎分 5m^3 であるので 600 m^3 となる。土量は 7.85 m^3 であるので、76 倍の空気を送らなければならない。生石灰添加の効果は発熱であり、汚染土が加熱されることによって汚染物質が蒸発する速度が加速されるためである。したがって、生石灰添加量が増加すると土の温度が上昇することから (図 4.3)、揮発性の汚染物質はさらに蒸発が加速される。

当アルゴリズムには、生石灰を添加することによって土の物理化学的性質、たとえば透気係数など、

の変化は表現されていないので、あくまでも温度上昇が浄化の基本原理となる。現実には、生石灰を添加すると土は団粒化して透気性が上昇するために、浄化速度はさらに加速されるものと考えられる (第 5 章参照)。

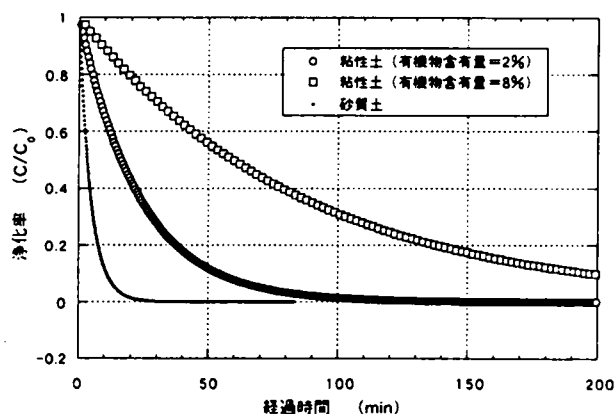


図 4.4 生石灰を添加しない場合の浄化率

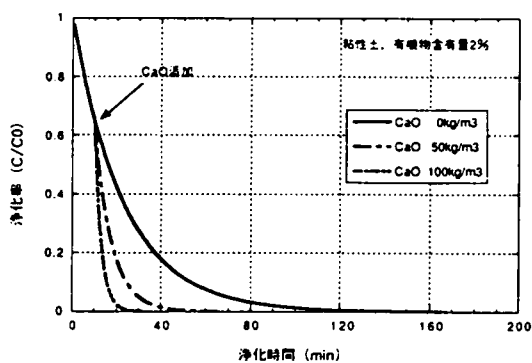


図 4.5 粘性土の場合の生石灰添加効果

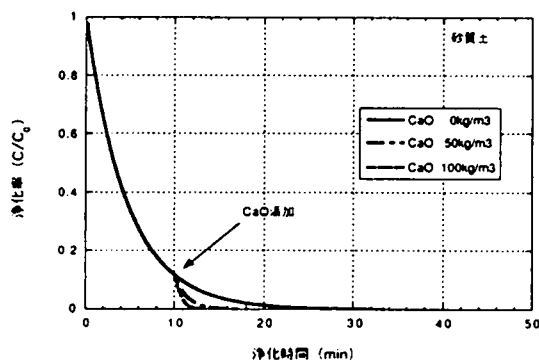


図 4.6 砂質土の場合の生石灰添加効果

初期の状態から透水係数や透気係数が粘性土よりも高い砂質土では，図 4.4 に示すように通気だけでかなり早く浄化の終点が現れる．したがって，生石灰の添加効果は小さくなるが，それでも浄化は促進される（図 4.6）．

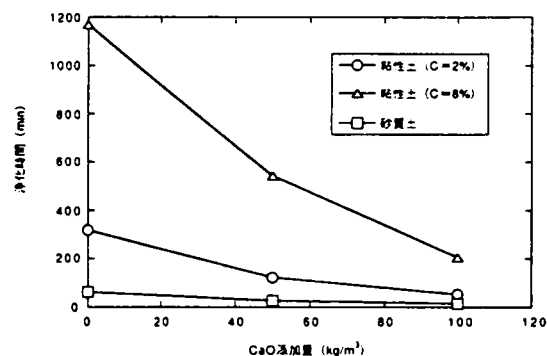


図 4.7 環境基準達成に必要な時間

図 4.7 には，地盤浄化達成基準である地盤環境基準にまで達成するに必要な時間を示した．初期濃度 (C_0) はいずれも 2×10^6 (mg/kg) とし，浄化残留濃度 (C) は 0.03 (mg/kg) とした．したがって，浄化率 (C/C_0) であらわすと 1.5×10^{-8} になるまでの時間 (min) を各汚染土について生石灰添加量で表したものである．砂質土では，図 4.6 から生石灰を 100 kg/m^3 添加すると 16.5 分程度で浄化達成できる．粘性土の場合は，図 4.4 と図 4.5 では 200 分経過までの浄化率しか示していないが，生石灰を添加しなければ，有機物含有量が 2% の場合で 319 分，8% の場合で 1170 分と非常に長時間を要することが図 4.4 を補外して求めることができる．それに生石灰を 100 kg/m^3 添加すると，それぞれ 53 分，206 分と浄化達成時間を短縮できることがわかる．

4. 5 第4章のまとめ

本章においては、VOC で汚染された地盤に生石灰を添加・混合することで浄化する工法の解析モデルを作成するために、Johnson らが真空抽出法で作成した熱力学的平衡モデルを修正した。そのモデルを用いてモデル地盤での浄化を解析した。

- (1) モデル式は、VOC、間隙水、そして土粒子の間に熱力学的平衡が成立するものとして構築した。
- (2) Soil Venting は、汚染土に空気を送って VOC の濃度を下げる工法であるが、浄化速度は砂質土と粘性土では大きく異なった。砂質土の場合は初期濃度と通気量によって浄化時間が決定されるが、粘性土の場合は、吸着能を持つ有機物含有量によって大きく時間が変化すると同時に、空気のみでは浄化できないことが分かる。
- (3) 生石灰添加量が大きくなると発熱温度は高くなるが、粘性土よりも砂質土の方が質量が高いために発熱量も高くなった。
- (4) しかし、砂質土の場合は、解析結果からも生石灰添加効果は非常に小さいことがわかった。
- (5) 粘性土の場合、生石灰を添加することで浄化時間を短縮する効果が大である。環境基準に達するに必要な時間で比較すると、有機物含有量が 8% ある場合、生石灰を添加しない場合は 1170 分必要であったものが、添加量が m^3 あたり 100kg では 200 分程度に短縮されることがわかった。

参 考 文 献

- 1) 中杉修身：土壤・地下水汚染の現状と対策，廃棄物学会誌，Vol.5，No.2，pp.164-173，1994.
- 2) 日本石灰協会技術委員会：石灰ハンドブック，日本石灰協会，p.217，1992.
- 3) Johnson, P.C., Kemblowski, M.W. and Colthart, J.D. : Quantitative analysis for the cleanup of hydrocarbon-contaminated soils by in-situ soil venting, GROUND WATER, Vol. 28, No. 3, pp.413-429, 1990.
- 4) 千田昌平：軟弱地盤改良工法，鹿島出版会，pp.92-94，1982.
- 5) 檜垣貫司，末岡 徹，岩崎孝夫，長藤哲夫：生石灰混合による揮発性有機塩素化合物汚染地盤の浄化に関する研究，土木学会論文集，VI，1996.3.
- 6) 長藤哲夫，今村 聡，末岡 徹，薮田英俊，下村雅則：真空抽出法の浄化効率と土質パラメータの関係について，第 28 回土質工学研究発表会講演集，pp.2223-2224，1993.
- 7) Doug, R. G. and Leonard, W. L. : Influence of the nature soil on the sorption of toluene and trichloroethylene, Environ. Sci. Technol. , Vol.20, No.12, pp.1263-1269, 1986.

第 5 章 浄化メカニズムの解明

5.1	はじめに	V-1
5.2	室内実験	V-1
5.2.1	目 的	V-1
5.2.2	生石灰混合実験-A	V-1
5.2.3	生石灰混合実験-B	V-4
5.3	浄化メカニズムの検討	V-6
5.4	第5章のまとめ	V-9
	参考文献	V-10

5. 1 はじめに

一般的に、透水係数の低い粘性土は汚染しにくいといわれているが、第3章でも述べたように、VOCsは水の比重よりも大きく表面張力が小さいために、粘性土の空隙に浸透し空隙水と置換して粘性土を汚染することがわかった。汚染された粘性土はVOCsの貯留源となり、再び汚染源となる可能性がある¹⁾。したがって、有効な浄化方法が待たれている。

粘性土は透気係数が低いため、第2章で述べた真空抽出法²⁾や気液混合抽出法³⁾では有効に浄化できない。現時点で実用化されている浄化技術としては、掘削汚染土を加熱してVOCsを気化させて活性炭に吸着させる方法（低温加熱法）⁴⁾や直接焼却する法（焼却法）⁵⁾がある。原位置浄化法として、米国で地中に水蒸気を噴射してVOCsを浄化する方法（In Situ Steam Stripping）⁶⁾が開発されているが、その除去率が20%程度と非常に低いために実用化されていない。

筆者らは、1994年に粘性土に生石灰を混合して粘性土中の空隙水との発熱反応を利用してVOCsを気化し、土中からVOCsをガス状で回収する方法を考案した。この方法は欧米にない方法であり、1994年に特許申請した。

生石灰の水和反応は発熱反応であり、古くから地盤改良に使用されてきた⁷⁾。この反応を原位置浄化に適用する場合、気化したVOCsを回収する方法を考案する必要があった。そこで、軟弱地盤の改良に開発された粉体噴射攪拌（DJM：Dry Jet Mixing）工法⁸⁾を用いれば気化したVOCsを地上で捕集し、回収するプラントを組み合わせたシステムを開発し、浄化施工した。

第3章において、生石灰を汚染した粘性土に添加・混合することで発熱し、含水比が低下することが判明した。第4章においてはモデル式でも発熱によってVOCsが気化することが判明し、有為な時間内で環境基準まで濃度が低下することを確認した。本章においては、さらに室内試験において、粘性土と生石灰の攪拌による浄化のメカニズムを詳細に検討した。

5. 2 室内実験

5. 2. 1 目的

室内試験の目的は、生石灰と粘性土の攪拌によってVOCsの浄化に対して有効であるかどうかを確認することと、浄化メカニズムを解明する基礎データを収集することである。

5. 2. 2 生石灰混合実験-A^{9), 10)}

(1) 実験方法

図 5.1 に示すような発泡スチロールで保温した容器（ $\phi = 10.5\text{cm}$ ， $H=12\text{cm}$ ）にモータのついて攪拌機を付け，対象土と生石灰を混合した．土の温度は容器の底に熱電対（銅コンスタンタン）付け，レコーダーで記録した．攪拌は高速で行ったために，土の飛散を防止するために不織布で作成した蓋をした．

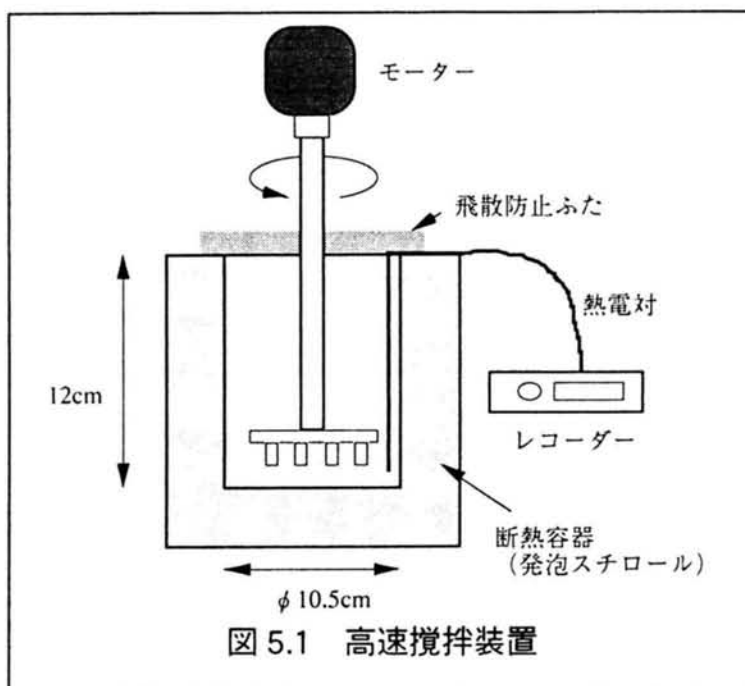


図 5.1 高速攪拌装置

粘性土の物性を表 5.1 に示す．

実験条件を次に示す．

土の質量 : 500g
 攪拌速度 : 1,100rpm
 攪拌時間 : 1.0 min
 汚染対象物質 : TCE
 汚染濃度測定 : ヘッドスパー

表 5.1 使用した粘性土の物性

項 目	記号	単位	値
湿潤密度	ρ_t	g/cm^3	1.572
乾燥密度	ρ_d	g/cm^3	0.958
土粒子の密度	G_s	g/cm^3	2.661
自然含水比	w_n	%	64.1
間隙比	e	-	1.778
飽和度	S_r	%	95.9

ス法

生石灰 : 菱光石灰（株）製

生石灰添加量 : 0, 30, 50, 100, 150, 200, 250 (kg/m^3)

(2) 実験結果

実験配合と混合前後の TCE の土中濃度を示す（表 5.2）．

生石灰が無添加のケース（No.1）の浄化率は 36.0% と一番低かった．これに対し，生石灰を添加すると 90% 以上の浄化率が得られた．表では攪拌直後の濃度を記したが，図 5.2 に示すとおり，60 分間静置した時の経時変化では，生石灰添加量が多い程低下速度が大きく，最終濃度も小さくなる傾向があった．

生石灰を添加・攪拌した土の温度は，図 5.3 に示すように攪拌した直後から

表 5.2 実験配合と攪拌前後の TCE の濃度変化

実験ケース	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6
生石灰 混入量 (kg/m ³)	0	30	50	100	150	200
土壌濃度 (mg/kg- drysoil)						
攪拌前	203.6	144.8	125.5	177.8	123.3	95.7
攪拌後	130.3	5.7	4.6	4.2	3.5	3.0
浄化率 (%)	36.0	96.1	96.3	97.6	97.2	96.9

注：浄化率：100×（攪拌前 TCE 濃度－攪拌後 TCE 濃度）／攪拌前 TCE 濃度

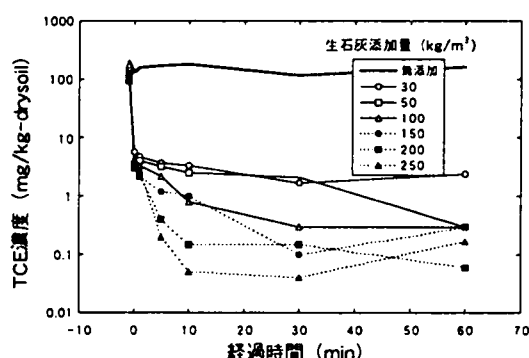


図 5.2 TCE 濃度の経時変化

上昇し、1 分間の攪拌後も上昇し続け、約 10 分後にピーク値を示した後、徐々に低下する傾向を示した。ピーク温度は生石灰添加量に比例しており、生石灰添加量が 250kg/m³で約 80℃まで上昇した。この温度は TCE の沸点 86.7～86.9℃に近いので、60 分後の土中の TCE は完全に気化しているものと思われるが、図 5.2 に示すように、土中には微量検出さ

れる。これは、土が生石灰とともに攪拌されたことによってミクロポアが生成され、ミクロポアに存在する TCE がミクロポアを抜け出すに必要な蒸気圧に達しないと推定される。

次に、生石灰添加・攪拌後の土の含水比を調べた。図 5.4 に示すように、生石灰を混合して攪拌直後から含水比は大幅に低減するが、放置期間中にはほと

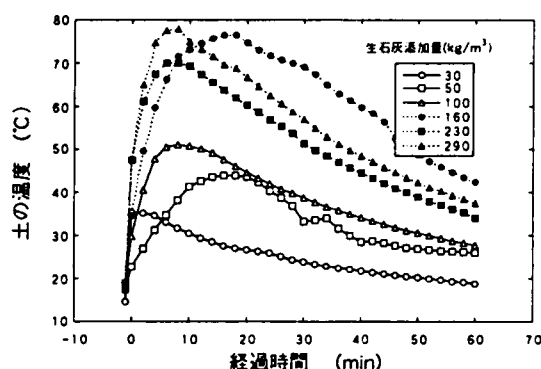


図 5.3 土の温度変化

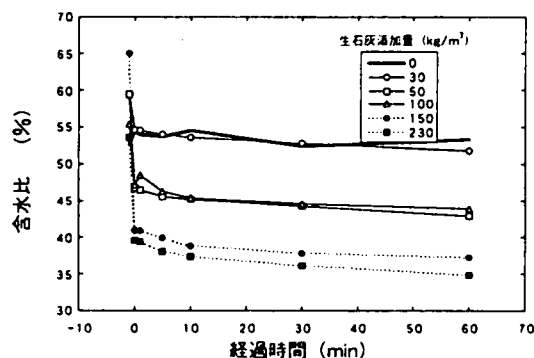


図 5.4 土の含水比の変化

んど低下していない。生石灰の水和反応は非常に速く、1分間の攪拌時間中でほとんど完了していると考えられる。また、図 5.2 に示すように、生石灰添加量が多い程、放置期間での TCE の濃度低減が大きいのは、生石灰添加量が多い程水和量が多く、土の含水比低下が大きいと考えられ、それにとまって土の間隙比が上昇し、気化した TCE が土中から放出するための空隙径と空隙量が大きくなったことによると考える。

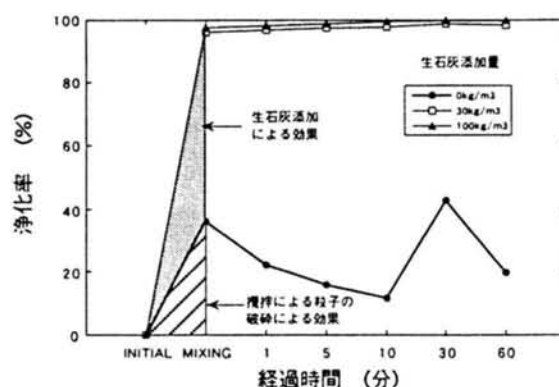


図 5.5 浄化率の変化

本実験では、TCE の初期濃度がそれぞれのケースで異なることから、図 5.2 を浄化率で整理した (図 5.5)。ただし、図に示す以外のケースは図が繁雑になる (ほぼ同じような浄化率である) ため省略した。この図では、土の攪拌効果と生石灰の添加効果とが明確に示されている。汚染土を高速で攪拌することで TCE は約 40% 近く除去されるが、それに生石灰を添加することによってさらに浄化率が高められることが分かった。

5. 2. 3 生石灰混合実験-B^(9), 10)

(1) 目 的

前項では、高速攪拌によって生石灰と混合した汚染土から TCE がどのように浄化されるかを見たが、実際に DJM 機を用いた場合は、攪拌羽根の回転速度は 100rpm 以下であるので、回転速度を低下した場合の実験と、さらに気化した汚染物質が系外に拡散するかどうかを調べた。

(2) 実験方法

実験は第 3 章の図 3.8 に示した装置を用いた。汚染土と生石灰との攪拌容器は、内容積 1 L (ϕ 10cm, h=28.5cm) のステンレス製の断熱容器を用い、水蒸気と熱が逃げないようにコルクで蓋をした。攪拌システムは、攪拌軸棒に 6 本の丸棒状攪拌羽根を直角方向に付け、モーターで所定の回転数で攪拌した。試料土は 500g とし、所定の生石灰を断熱槽容器に入れ、所定の回転速度で攪拌する。攪拌終了後、直ちに試料土 20g を蒸留水 200mL を入れたメジウム瓶に採取し、1 から 2 分間振とうする。そして、25℃の恒温槽に 1 時間静置する。メ

ジウム瓶のヘッドスペースからマイクロシリンジで 1mL ガスを採取し、PID 分析器で濃度分析した。

実験ケースを表 5.3 に示す。

表 5.3 実験-B の実験条件

攪拌方法	高速攪拌				緩 速 攪 拌									
回転数 (rpm)	1,100				50					25				
生石灰混入量 (kg/m ³)	0	30	100	150	100					30				
攪拌時間 (分)	0.68 (40 秒)				3	5	15	5	15	3	5	10	30	5
攪拌回数	750				150	250	750	250	750	75	125	250	750	125

(3) 実験結果

実験-A の高速攪拌と実験-B の低速攪拌における生石灰添加量と浄化率を比較した結果を図 5.6 に示す。回転数が異なることから、低速攪拌の場合、攪拌回数が 750 回となった時点での値で比較した。低速攪拌の浄化率は生石灰添加量が少ないところでは、回転数が低い 25rpm の方が回転数 50rpm と比較して浄化率が低くなったが、添加量がより高い 100kg/m³ では回転数の違いによる浄化率の差がなく約 95% となった。これは生石灰添加量が少ないと低速攪拌では混合ムラを生じるのに対し、添加量を 100 kg/m³ にすると、回転速度の違いによる混合ムラが解消されると考えられる。

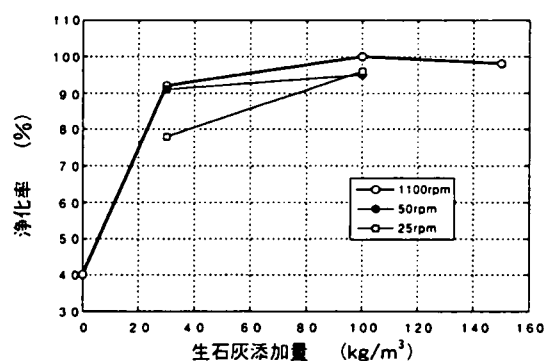


図 5.6 回転速度の違いによる浄化率

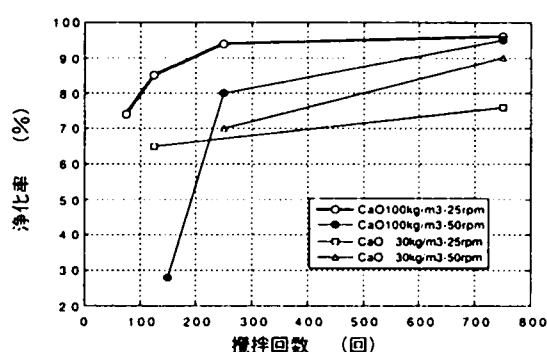


図 5.7 攪拌回数と浄化率

低速攪拌において攪拌回数と浄化率を整理したのが図 5.7 である。浄化率はいずれのケースも攪拌回数の増加に伴い向上する。また、浄化率は攪拌の初期

に急激に向上する傾向にあり，添加量が 100 kg/m^3 の場合には，攪拌回数 250 回までの浄化率の上昇が高いが，それ以後は小さい．また，生石灰添加量が 100 kg/m^3 では，緩速攪拌が 25rpm, 50rpm でも，攪拌回数が 750 回に達した時点で浄化率 95% を確保できるが，添加量が 30 kg/m^3 の場合は同じ条件で浄化率が 90% を確保するのが限界である．このデータは現場施工時の回転翼の回転数，貫入速度，さらには生石灰添加量を決定するのに有効である．

前述の室内実験からの判明した事項をまとめると以下のようになる．

①高速攪拌実験

- a) 生石灰の添加混合は，汚染粘性土の浄化に非常に有効であることが確認された．
- b) 浄化率は生石灰添加量の差がなく 96～97% である．
- c) 浄化効果は 1 分間の攪拌で大部分現われる．
- d) 土の含水比は攪拌時に低下し，放置期間での低下率は小さい．
- e) 土の発熱温度は生石灰添加量が多い程高くなる．また，発熱のピークは攪拌後，約 10 分後に現れるが，添加量によって数分の遅れがある．

②低速攪拌実験

- a) 生石灰混入量 100 kg/m^3 では高速攪拌とほぼ同等な浄化率が得られるが，生石灰添加量 30 kg/m^3 では混合ムラが生じ浄化率が低くなる．
- b) 浄化率は攪拌回数が増大する程高くなり，攪拌回数が 750 回では低速攪拌でも高速攪拌とほぼ同等な浄化率となる．

5. 3 浄化メカニズムの検討

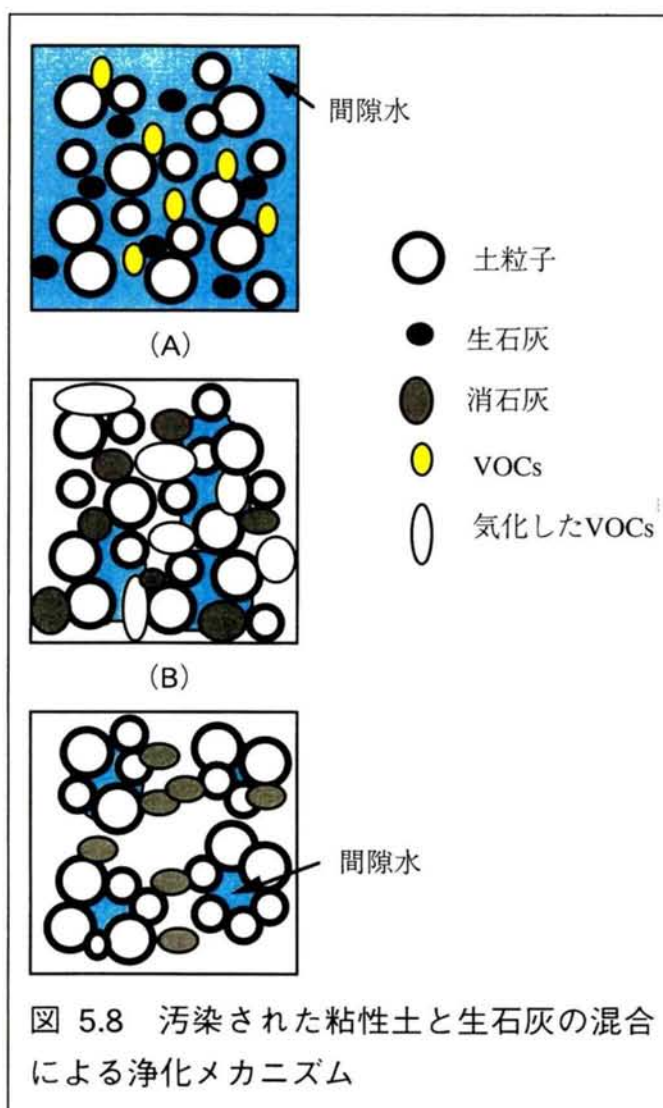
前項の室内実験から，VOCs で汚染された粘性土の浄化に対して，生石灰を添加して攪拌することが有効であることが確認された．そこで，粘性土中の VOCs が添加された生石灰によってどのように浄化されるかの浄化メカニズムの検討を行った．メカニズムの基本である生石灰の反応は，第 3 章での式 (3.5) である．

浄化プロセスを図 5.8 に示すモデルで順次説明する．モデルは簡便化するため，飽和粘性土とする．(A) は浄化前の粘土粒子構成を示す．VOCs は間隙水内に原液の状態と間隙水に溶解した状態で存在する．添加された生石灰は間隙水と即時に水和反応を起こす．間隙水の総量は生石灰と水和反応するのに必要な水量以上存在しているので，水和反応した消石灰の一部は残留間隙水に溶解し，

カルシウムイオンと水酸イオンを生成する。カルシウムイオンは粘土粒子の表面マイナス電荷と結合し団粒化する。この団粒化作用も攪拌効率の向上と透気による VOCs の回収の一助けになっている。モデルは水和反応によって (A) から (C) に移る。生石灰は消石灰を生成し発熱する。間隙水はこの生成で減少し空隙を形成する。発熱は VOCs 原液を気化させると共に、残留間隙水を加熱して気化させる。VOCs は形成された空隙にガス状で滞留する。滞留ガスは攪拌と対流によって一部大気へ拡散するが、まだ、土塊が大きく粘性土内に残留するものも多いと推定される。

次に、モデルは消石灰、空気中の炭酸ガスと反応した炭酸カルシウム、ポゾラン反応により生成したケイ酸鉱物を結合物質とし大きく団粒化する。この状態が (C) である。この団粒化によって粘土塊は細粒化され、空隙中に残存した気化ガスが大気に放散される。また、この細粒化は未反応の生石灰を残留間隙水と反応させ、VOCs の気化を増進させる。(A) から (C) のプロセスは短時間に発生する。この現象は高速攪拌実験で図 5.5 に示すように 1 分間の攪拌で浄化率が約 96% 達成することと裏付けられる。

次に、攪拌後の粘性土は (C) の状態で水和反応熱によって土粒子内部まで徐々に加熱されることになる。この現象が図 5.4 である。土中濃度が高いので残留した VOCs はまだガス状にあり、高い蒸気圧を有するが、未反応で残留する土中水が空隙を閉塞してガスが空隙より抜け出せない状態である。図 5.3 に



示すように生石灰混入量が少なく攪拌後の含水比が高いと図 5.2 に示す放置期間中の土中濃度があまり低減しないことになる。

以上の説明で浄化メカニズムが定性的に解明できたと思われるが、以下に定量的検討を行う。粘性土 1m³あたり土粒子質量 958kg, 間隙水量 614kg になる。生石灰の水和反応は式 (3.5) より生石灰 1mol (51.6g), 水 1mol (18g) あたり 15.6kcal の発熱量である。

生石灰 100kg あたり反応水量, 発熱量は以下になる。ここで, 発熱全量が反応初期段階 (図 5.8 の (B)) で土中水に吸熱され, 時間経過後 (C) で粘性土全体が吸熱されると, 仮定して上昇温度を計算する。反応初期段階では間隙水が 52℃上昇し, 生石灰混入前の土の温度を 15℃とすると間隙水温は 67℃になる。VOCs は 67℃の雰囲気になると 15℃で 46.5mmHg の蒸気圧が 424.8mmHg になり, TCE の場合で蒸気圧が約 9 倍高くなる。揮発性を示すヘンリー定数 H は $H=P \cdot Fw / (760 \cdot S \cdot R \cdot K)$ で表され¹¹⁾, その結果 TCE のヘンリー定数は 0.31 から 2.39 になり 15℃の場合よりも約 8 倍高くなり, 地下水中の TCE は完全に気化することとなる。ここで P は蒸気圧, Fw は分子量, S は溶解度, R は気体常数, K は絶対温度である。

次に粘性土全体が吸熱すると 35℃の上昇になり, 初期地盤温度が 15℃とすると土の温度は 50℃になる。粘土粒子の比熱¹²⁾を 0.3 とした。この地盤温度 50℃は図 5.3 に示す生石灰混入量 100kg/m³の地盤温度のピークとほぼ等しくなる。また, 生石灰混合による含水比は 64.1%から 60.8%に低下するが, まだ多くの土中水が残留することから空隙中の気化ガスは土中より抜けずらい状態にある。

以上の定量的な検討は概略的なものであるが, 定性的な浄化モデルは室内実験を裏付けるものとなる。

5. 4 第5章のまとめ

本章においては、汚染粘性土と生石灰を混合したときの浄化メカニズムを明確にするための実験を行った。その結果を以下に示す。

- (1) 生石灰と汚染粘性土との混合により、生石灰は水和反応によって発熱するために VOCs が蒸発して浄化されることは3章等でも明確になっていたが、本章は、さらに浄化のメカニズムを求めるための室内配合試験を行い、粘性土の粒状化による効果も加味されることが判明した。
- (2) 生石灰を混合しなくても、粘性土を攪拌し乱す事によっても VOCs の一部が系外に気散することが判明した。この効果は、生石灰を添加して浄化する割合の40%程度である。
- (3) 低速攪拌において、攪拌回数が300回ぐらいまでは攪拌回数が増加するにつれて浄化率は上昇する傾向にあるが、それ以上の攪拌回数では浄化率は、生石灰の添加量が m^3 あたり 100kg と 30kg においてもほとんど変化がなくなる。そして、750回では、生石灰の添加量や攪拌速度によらず一定の浄化率となった。
- (4) 生石灰の添加と攪拌によって粘性土の含水比は攪拌時に急激に低下するが、それ以後の放置期間での低下は少ない。

参考文献

- 1) 檜垣貫司, 末岡 徹, 岩崎孝夫, 長藤哲夫: 生石灰混合による揮発性有機塩素化合物汚染地盤の浄化に関する研究, 土木学会論文集, No.546/VI-32, pp.113-123, 1996.
- 2) 鞍谷保之, 長藤哲夫: 高槻市における有機塩素化合物汚染の土壌浄化対策, 地下水汚染とその防止対策に関する研究集会第2回講演会, pp.80-85, 1992.
- 3) 長藤哲夫, 鈴木孝治, 下村雅則, 中杉修身, 平田健正, 鞍谷保之: 浅層砂礫層における揮発性有機化合物の気液混合抽出法による土壌浄化と浄化予測. 水環境学会誌, 第17巻, 第10号, pp.641-649, 1994.
- 4) DOD Environmental Technology Transfer Committee: Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guid, pp.4-92-4-93, 1994.
- 5) DOD Environmental Technology Transfer Committee: Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guid, pp.4-100-4-101, 1994.
- 6) Lawrence, A.S. and Robert, E.H.: In Situ Thermal Technologies for Site Remediation, p.39, Lewis Publishers, 1993.
- 7) 下田正雄: わかりやすい土木技術-石灰安定処理工法, 昭和59年, p.5, 鹿島出版会.
- 8) 千田昌平: 軟弱地盤改良工法, p.124, 鹿島出版会, 1982.
- 9) 檜垣貫司, 氏家正人, 長藤哲夫, 石井昌次, 岡田和夫: 生石灰を用いた揮発性有機塩素化合物で汚染された土壌の原位置浄化法, 第2回環境地盤工学シンポジウム, pp.31-34, 1997.
- 10) Kanji Higaki, Hidetoshi Yabuta, Masato Ujiie, Takao Iwasaki: Removal of volatile organic compounds from clay layer, Grouting and Deep Mixing, pp.787-792, 1996.
- 11) Montgomery, L.A. and Welkom, L.M.: Groundwater Chemicals Desk Reference, Lewis Publishers, 1990.
- 12) Lawrence, A.S. and Robert, E.H.: In Situ Thermal Technologies for Site Remediation, pp.6-7, Lewis Publishers, 1993.

第 6 章 汚染地盤への適用

第 6 章 汚染地盤への適用

6.1	はじめに	VI-1
6.2	現場モデル施工	VI-2
6.2.1	表層地盤浄化への適用	VI-2
	(1) 汚染状況	VI-2
	(2) 予備実験	VI-3
	(3) 実施工結果	VI-6
6.2.2	深層粘性土浄化への適用	VI-7
	(1) 概 要	VI-7
	(2) 汚染状況	VI-9
	(3) 浄化方法	VI-11
	(4) 浄化実験内容	VI-12
	(5) 浄化実験結果	VI-14
6.2.3	考 察	VI-20
	(1) 予測モデルとの対比	VI-20
	(2) 改良後の土質性状	VI-24
6.3	現場施工例	VI-29
6.3.1	表層汚染地盤の浄化	VI-29
	(1) 概 要	VI-29
	(2) 土質条件	VI-30
	(3) 透気試験	VI-30
	(4) 汚染状況	VI-31
	(5) 室内試験	VI-32
	(6) 浄化施工	VI-36
6.3.2	深層汚染地盤の浄化	VI-39
	(1) 現場の土質と汚染状況	VI-40
	(2) 浄化方法と浄化結果	VI-41
6.4	第6章のまとめ	VI-44
	参考文献	VI-46

6. 1 はじめに

第2章で揮発性有機化合物（VOC）で汚染された地盤の浄化方法の種類と特徴を示した。その中で、本研究の主題である生石灰を用いて VOCs で汚染された粘性土地盤を浄化する方法（以下、生石灰混合工法という）は¹⁾、あらゆる種類の地盤に対応できるが、高透水性地盤に対しては、真空抽出工法（SVE）²⁾や気液混合抽出工法²⁾のように得意的に対応でき、比較的経済的な浄化工法である。これらの工法は、原位置で井戸を設置して、その一つの井戸から吸引して汚染地下水を採取したり、減圧して汚染物質を気化して取り除く方法であるので、汚染した表層部の地盤には減圧効果が作用しにくいために適用しにくいという不利な点がある³⁾。しかし、生石灰混合工法は生石灰を土と混合するだけであるので、表層地盤にも適用しやすい。また、汚染しにくいと言われていた粘性土層、また浄化できないといわれていた粘性土層に対しても、原位置で攪拌する方法があれば容易に適用できる工法である。

本研究の対象汚染化学物質である VOCs を使用する工場は、第2章にも示したように多くの業種があるが、一般に市街地よりも郊外の住宅の少ない地域や地盤の比較的良くない比較的水利条件がよくて安価な地盤上に建設される場合が多い。したがって、表層土は複数の土で混成された埋土となっている。その埋土層が VOCs で汚染された場合は、地下水や雨水の浸透がない場合は、その状態でゆっくり鉛直方向に浸透していくことが類推される。しかし、埋土層の下部に不透水性の粘性土がある場合は、なかなか浸透しにくく、埋土層に留まり、浸透と揮発の平衡関係が維持されるようになる。

第4章と第5章で、汚染土に生石灰を添加・混合することで有為な時間内で浄化できる可能性を確証できた。本章では、まずモデル現場施工として工場跡地の表層の埋土層と工場内の深層粘性土層の浄化事例を示し、次に、実施工事例として工場内の表層土と工場跡地の深層粘性土の2つの実例示した。モデル現場施工は、経済性を無視してデータ収集を目的とした施工であり、実施工は、工期とコストを考慮した浄化施工であった。もちろん、浄化目標である環境基準まで濃度を低下することが第一目標である。

6. 2 現場モデル施工

6. 2. 1 表層地盤浄化への適用

(1) 汚染状況

1) 調査対象地域

調査区域は図 6.1 にみるように、A 区域と B 区域の 2 箇所の建設予定地があり、処理対象土量は A 区域が 2,700m³ (36m × 75m × 1m), B 区域が 3 つのブロックをあわせて 13,300 m³ (50m × 130m × 2m (平均)) であった。A 区域は建物の関係上、地表面から 1m 深さまで掘削し、B 区域は部分的に 2 m まで掘削した。

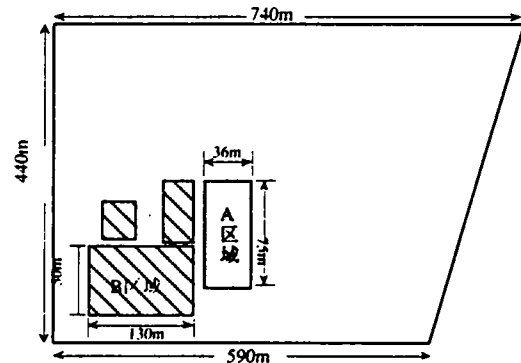


図 6.1 調査対象区域 (平面図)

2) 調査方法

建設対象地盤中の汚染物質の種類と濃度、そして濃度分布を調べた。土の採取は採取深度までバックホーで掘削し、ハンドスコップで採取した。検液作成方法は、200 ml の蒸留水に 20g の土を入れ 1 分間強振した後、恒温槽で一定温度 (25℃) とした。濃度測定は、ヘッドスペース法^{注 1)}による PID ガスクロマトグラフ^{注 2)}分析によった。

注-1) ヘッドスペース法：以下に測定順序と測定方法を示す。

- ①内容積が 500ml のバイアルビンに蒸留水 200ml 入れ、それに汚染地盤を 20g 入れる。そして、ふたをして固形物がなくなるまで振とうする。そして 2 分間静置する。
- ②ふたを開けて検知管で濃度を測定する。そして、次式で濃度を求める。

$$C_w = \frac{C_{gas} M_w (V_1 / H + V_g)}{10^3 R (273 + T) V_1}$$

$$C_{soil} = \frac{C_w V_1}{W_{soil}}$$

ここで、C_{gas}：気体中の濃度、C_w：水溶液濃度、C_{soil}：土中の濃度、T：気体温度、M_w：汚染物質の分子量、W_{soil}：採取土の質量、V₁：バイアルビン中の溶液量、V_g：バイアルビン中の気体量、H：ヘンリー定数、R：気体定数 (0.082atm・l/mole・K)

注-2) PID ガスクロマトグラフ

この方法は、ヘッドスペース法で濃度測定に使用する検知管の代わりに、ガスクロマトグラフを用いる。測定前には、試料の入ったバイアルビンに 25℃水槽に 30 分入れる。ヘッドスペースガスをマイクロシリンジで採取し、GC-PID で測定する。使用したポータブルガスクロマトグラフは、日本電子輸入販売（株）GC-311 を使用した。

3) 調査結果

A 区域では 37 点、B 区域では GL-1m 地点で 41 点、GL-2m 地点で 27 点測定した。その結果（表 6.1）、5 種類の VOC が検出され、特に、1,2-DCA が高濃度で検出された。B 区域では、GL-1m 地点の 41 点中 27 点、GL-2m 地点の 27 点中 22 点で検出された。最高濃度は 343mg/kg-dry-soil で、平均濃度は 22.96mg/kg-dry-soil と高濃度であった。その他の VOC では TCE の検出頻度が高く、B 区域で GL-1m 地点の 41 点中 22 点、GL-2m 地点の 27 点中 14 点で検出された。しかし、最高濃度は 8.4mg/kg-dry-soil と 1,2-DCA よりは低かった。

これらの結果をコンターとして図 6.2 に示す。また、図 6.3 には、それぞれの地点における土に含有される VOC 濃度のヒストグラムを示す。

汚染物質は、表 6.2 に示す 5 種類が検出された。

(2) 予備実験

1) 実験内容

表 6.1 調査対象汚染物質とその基準

成分 ^{注1)}	基準値 ^{注2)} (mg/kg-dry-soil)	深度 -m	A 区域		B 区域		最高濃度 (mg/kg-dry-soil)	平均濃度 (mg/kg-dry-soil)
			測定点数	基準値以上	測定点数	基準値以上		
TCE	0.3	1	37	4	41	22	8.4	1
		2	0	0	27	14	5.9	1.4
PCE	0.1	1	37	0	41	2	0.8	0.55
		2	0	0	27	0	0	0
MC	0.3	1	37	0	41	0	0.2	0.2
		2	0	0	27	0	0	0
c-1,2-DCE	0.4	1	37	3	41	7	5.1	0.92
		2	0	0	27	5	0.9	0.5
1,2-DCA	0.04	1	37	2	41	27	343	22.96
		2	0	0	27	22	114	15.8

注1) TCE：トリクロロエチレン、PCE：テトラクロロエチレン、MC：1, 1, 1-トリクロロエタン、c-1,2-DCE：cis-1,2-ジクロロエチレン、1,2-DCA：1, 2-ジクロロエタン

注2) 基準値：土壤環境基準をいう。

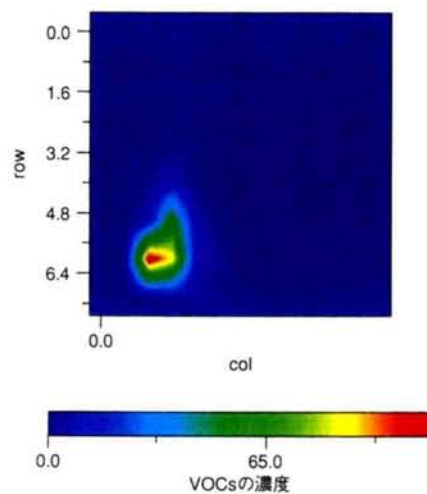


図 6.2.1 A 区域の表層地盤汚染状況汚染

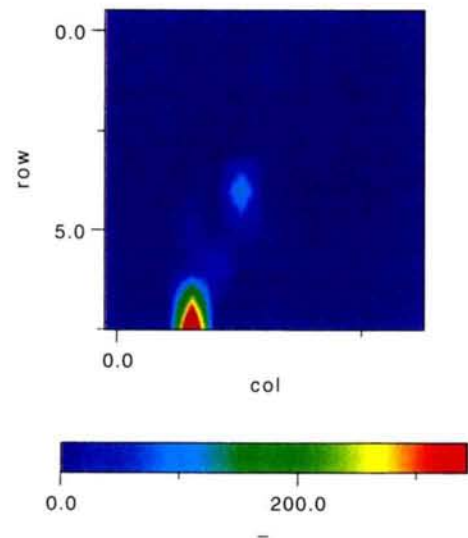


図 6.2.2 B 区域の表層地盤汚染状況汚染

浄化対象土をすぐ側の空地に巾 5m×長さ 10m×高さ 1m に盛土し、これを 2.5m×2.5m の 8 ブロック (A～H) に区画した。そして

各ブロック毎に生石灰を対象土量 1m³ 当たり 120kg となるように表面に撒き、バックホーで攪拌した。そして、各ブロックのほぼ中央部に熱伝対を設置して継続的に地中温度を計測した。5 種類の VOC の濃度は、各ブロックから土試料を採取し、ヘッドスペース法で行った。

2) 実験結果

a) 温度変化

図 6.3 に生石灰混合後の土の発熱温度変化を示す。図中のアルファベットは、ブロックの名称である。

発熱温度を表層 (GL-25cm) と浅層 (GL-75cm) で比較すると、浅層の温度は表層よりも全体的に高い温度にあった。しかし、地中温度の経時変化はよく似ていて、生石灰を添加・攪拌してから約 10 分程度でピークに達し、その後

表 6.2 検出された揮発性有機化合物の種類		
汚染物質名	地盤環境基準 (mg/l)	定量限界 (mg/l)
TCE	0.03 以下	0.001
PCE	0.01 以下	0.001
MC	1 以下	0.005
c-1,2-DCE	0.04 以下	0.005
1,2-DCA	0.004 以下	0.001

定量限界：ヘッドスペース法によって GC-PID で測定した場合。

漸次低下した。ピーク温度は、表層で 50℃から 85℃，浅層で 60℃から 95℃であった。24 時間後は表層で 40℃から 75℃，浅層で 50℃から 80℃であり，ピークから約 10℃程度低下した。生石灰の水和反応で発熱した土は，24 時間経過後も 50℃以上の温度を維持していることがわかり，VOCs を長時間揮発状態に維持することができる。

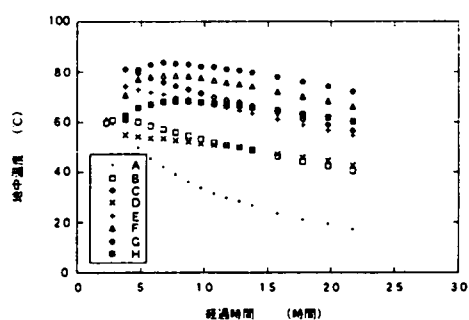


図 6.3.1 予備実験による地中温度の経時変化 (GL-25cm 地点)

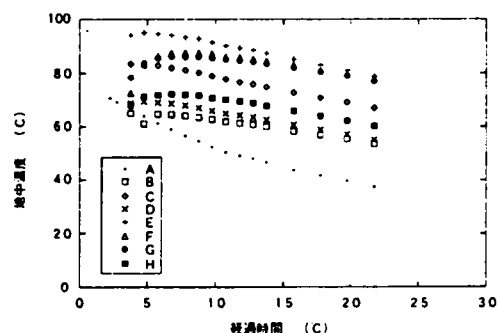


図 6.3.2 予備実験による地中温度の経時変化 (GL-75cm 地点)

b) 浄化効果

図 6.4 に生石灰で処理した土の中の 1,2-DCA と TCE の濃度を示した。汚染物質は生石灰と攪拌した直後から揮発し，濃度が急激に低下する。攪拌して一昼夜静置するだけで基準値を下回る箇所が多くあったが，再攪拌すると，通常は濃度が低下するが，濃度が再び上昇することがあった。この現象は 1,2-DCA と TCE の両汚染物質にみられた。濃度が再上昇する現象は，TCE よりも 1,2-DCA の方が顕著である。この現象は再現性があるが，最終的には基準値以下であることを確認して処理した。

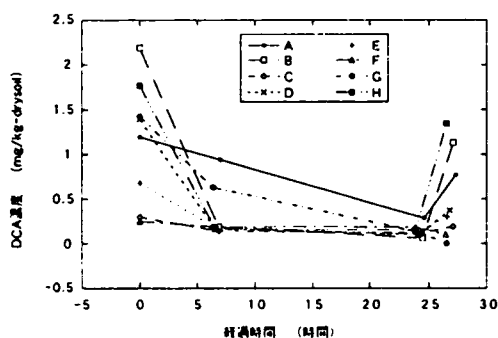


図 6.4.1 予備実験における 1,2-DCA の土中濃度変化

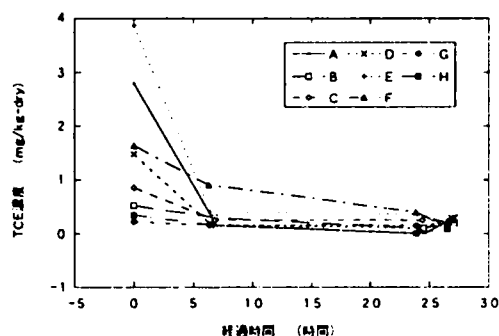


図 6.4.2 予備実験における TCE の土中濃度変化

図 6.4 で示した濃度変化は、処理土を一昼夜放置した結果であり、長期間放置すると両汚染物質ともに環境基準以下となることが確認できた。

以上の結果から、1,2-DCA と TCE の沸点（それぞれ、83.5℃と 86.7℃）と蒸気圧（それぞれ、61mmHg と 60mmHg）はほぼ同じであることから、当汚染土に含まれる全ての汚染物質は、浄化できる可能性が大であることと判断して実施工を計画した。

（3）実施工結果

予備実験の結果から、残余土量に対して実施工を行った。予備実験では、生石灰添加量を m^3 当たり 120kg であったが、このときに使用した生石灰は粉末状（60 μm アンダーが 99%以上）で周辺環境への影響から、5mm アンダーの生石灰を使用し、添加量を 150kg とした。

浄化対象の汚染地盤の表面に生石灰（粒径 5～10mm）を m^3 当たり 150kg となるように均一な厚さになるように撒く。撒き終わったら、図 6.5 に示すバケットミキサー（容量 0.4 m^3 ）で攪拌する。1 回当たり攪拌時間は 5 分とする。この状態で 4,000 m^3 攪拌する。その後整地して養生する。

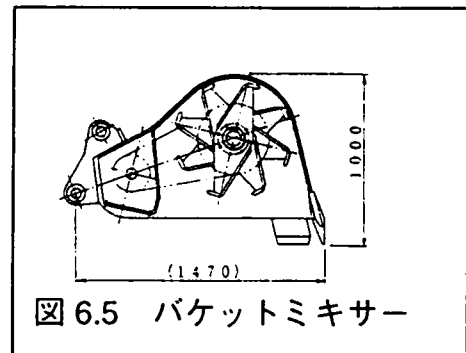


図 6.5 バケットミキサー

各種 VOCs の濃度測定は、掘削土を仮置した状態と攪拌が終了した時点で行った。濃度測定法はヘッドスペース法により、計測器はポータブル PID で行った。この測定と同時に含水比の測定を行った。また、攪拌が終了した時点から熱伝対（銅コンスタンタン）を用いた発熱温度の連続計測を行った。

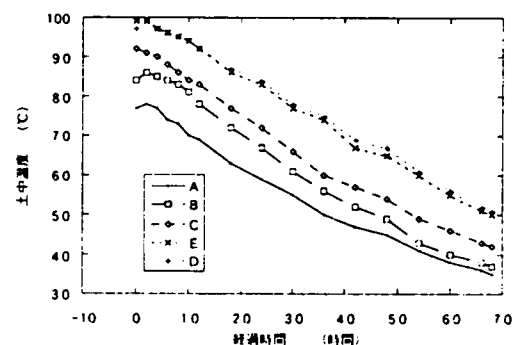


図 6.6 バケット攪拌による土の温度変化

a) 温度変化

原位置混合における土中温度変化を図 6.6 に示す。

生石灰添加量が 120kg/ m^3 の場合と同様の変化を示したが、最高温度は 90℃を超えた。また、3 日後でも 60℃を示す地点があった。

b) 浄化効果

1,2-DCA と TCE の浄化後の土中濃度のヒストグラムを図 6.7 に示した。初期土中濃度と比較して大きな浄化効果を示したが、環境基準を越えたポイントがそれぞれの物質に対して残った。特に、1,2-DCA で 0.04 から 0.06mg/L の濃度範囲のものが 15 ポイント検出された。TCE よりも 1,2-DCA の方の濃度が比較的高かったことによる影響と思われる。

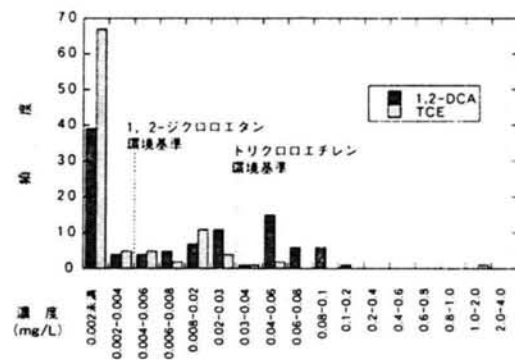


図 6.7 処理後の土中濃度ヒストグラム (B 地区)

6. 2. 2 深層粘性土の浄化への適用

(1) 概 要

本汚染地区は、表層地盤ガス濃度の測定から、TCE, PCE, MC, c-1,2-DCE, 1,2-DCA の 5 物質が検出された。表層地盤ガス濃度は、5 物質合計濃度で図 6.8 に示すようになり、最高 519ppmv が検出された。その主成分は TCE と c-1,2-DCE であった⁴⁾。

さらに、浄化前の深度方向の濃度分布は、第 1 砂礫層および第 2 砂礫層と

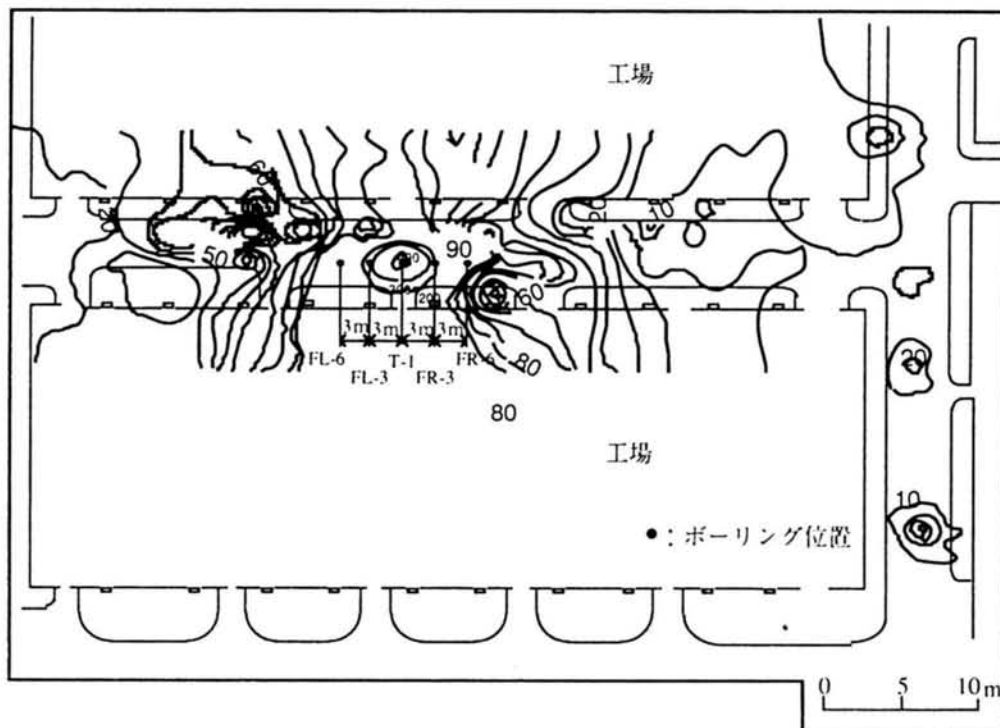


図 6.8 表層地盤ガス濃度分布 (5 物質合計)

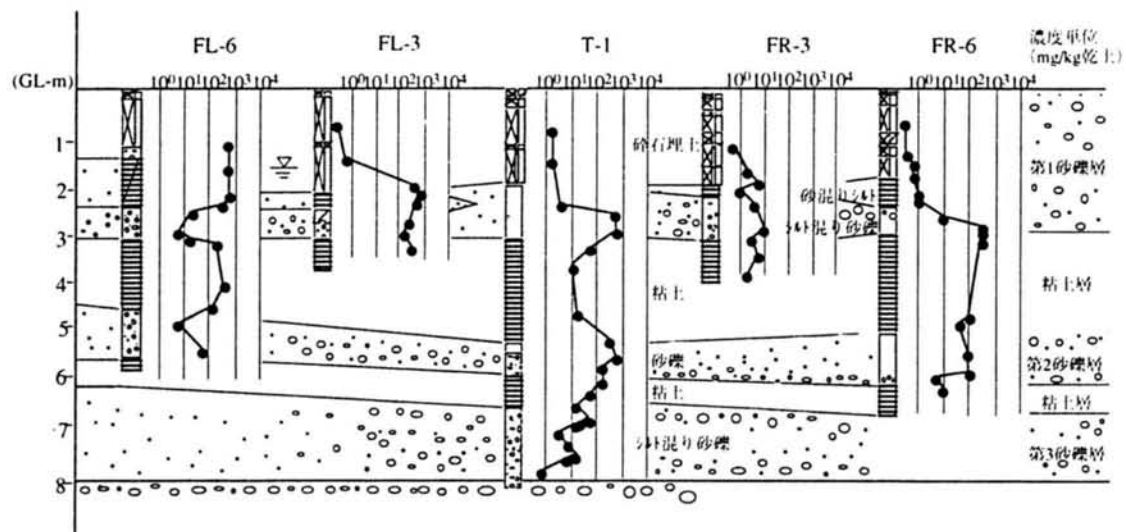


図 6.9 深度方向の土中濃度分布

もに汚染していることが判明した (図 6.9)。そこで、気液混合抽出法で浄化した⁴⁾。その理由は、気液混合抽出法は、わが国のように、地下水位が高く、汚染物質が地下水の下部に浸透している場合に、効率的、かつ経済的に浄化できる技術とされているからである。

浄化にあたっては、まず第 1 砂礫層から浄化を開始し、浄化開始後 20 日でかなりの量の物質回収ができ、70 日で PCE、c-1,2-DCE と 1,2-DCA の合計で 58.9kg であった。このうち、吸引地盤ガスからの回収は 54.6kg で総回収量の 93% を占めていた。浄化効果は、浄化前 20ppm 以上の高濃度域で 90% 以上であるが、20ppm 未満の低濃度域ではバラツキが大きかった。

次に、第 2 砂礫層を対象に浄化を第一砂礫層の浄化終了後 8 カ月経過後行った。3m 間隔で 22 本の気液混合流出井を設置し、11 カ月経過後の回収量は前記 3 物質の合計で 1095kg であった。吸引地盤ガスからの回収は 922kg で、総回収量の 84% を占めていた。

しかし、11 カ月経過後の吸引地盤ガス濃度は以前として高濃度を示しており、浄化のゴールが見えない状況である。

以上の気液混合抽出法による上下 2 層になった砂礫層の浄化を行ったが、

- ①第 1 砂礫層の 20ppm 未満の低濃度域での浄化率にバラツキがあったこと、
- ②第 2 砂礫層のように負圧領域が大きい場合は、高濃度の地盤ガスが長期間にわたって続き、ゴールが見えない場合がある。

ことが判明し、第 1 砂礫層と第 2 砂礫層の間にある粘性土の浄化を行うことにより第 2 砂礫層の浄化ゴールが判明するのではないかと判断し、この粘性

土の浄化を対象に工法選定をした。

しかし、粘性土に関しては、一度汚染すると汚染物質を除去することは非常に困難であることから、ほとんどの場合燃焼処理が施されている。燃焼処理するには、土を掘削して取り出さなければならないという作業が伴い、さらに、その折には開削で作業するために、汚染物質の揮散が問題となる。

そこで、第4章で作成した生石灰混合工法の浄化モデルを用い、当粘性土に対しても十分に浄化が可能であるとの予測から、浄化計画を作成した。

(2) 汚染状況

浄化実験対象地は、図 6.8 に見るように、工場建屋の通路の一部に非常に高濃度の部分があること、さらに前項でもあきらかなように気液混合抽出法による浄化が不十分であったこと、そして、生石灰混合方法は大型の混合機械を使用するために、上部空間が自由に使用できることから、10.6m×4m の区域とした(図 6.10)。気液混合抽出法による浄化処理後、本実験前に 6 本のボーリングを行い、この部分の地層断面図を作成した(図 6.11)。地表面から約 1m は埋土層で、一部にコンクリートがらなどが含まれる場合もあった。GL-2m 付近に比較的透水係数の低い砂礫シルト層がある。この層厚は 0.5m から 1.0m と薄い。その下部に透水係数の高いシルト混じり砂礫があり(第1砂礫層と称する)、その下に不透水層を形成している洪積粘性土層がある。さらにその下層に透水

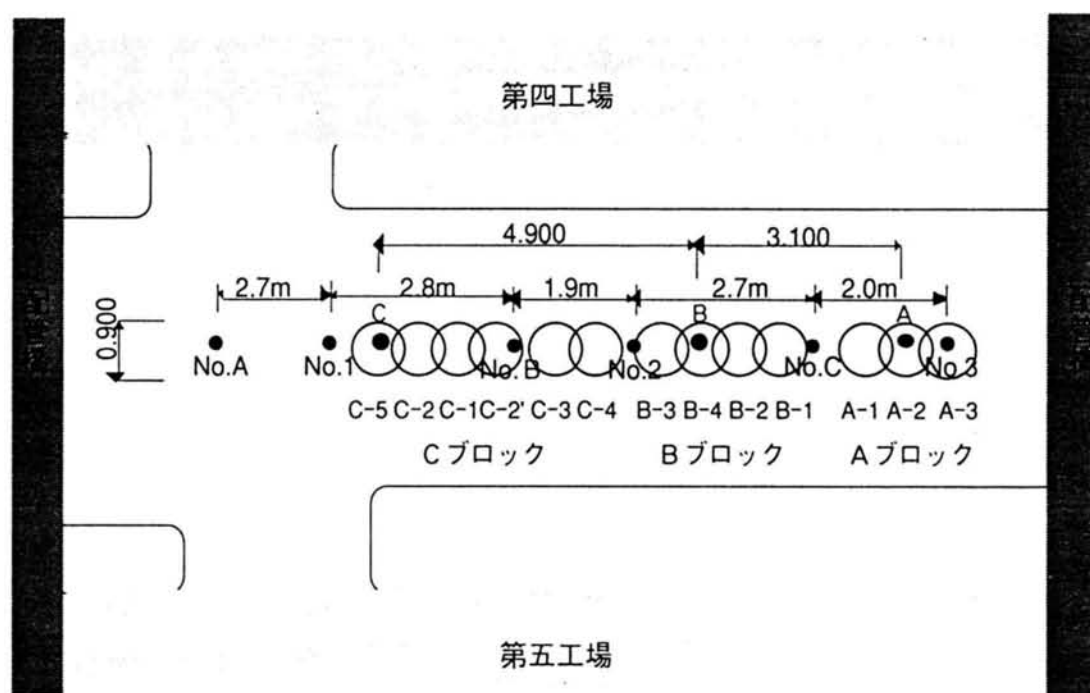


図 6.10 浄化前調査ボーリングと改良体の位置図

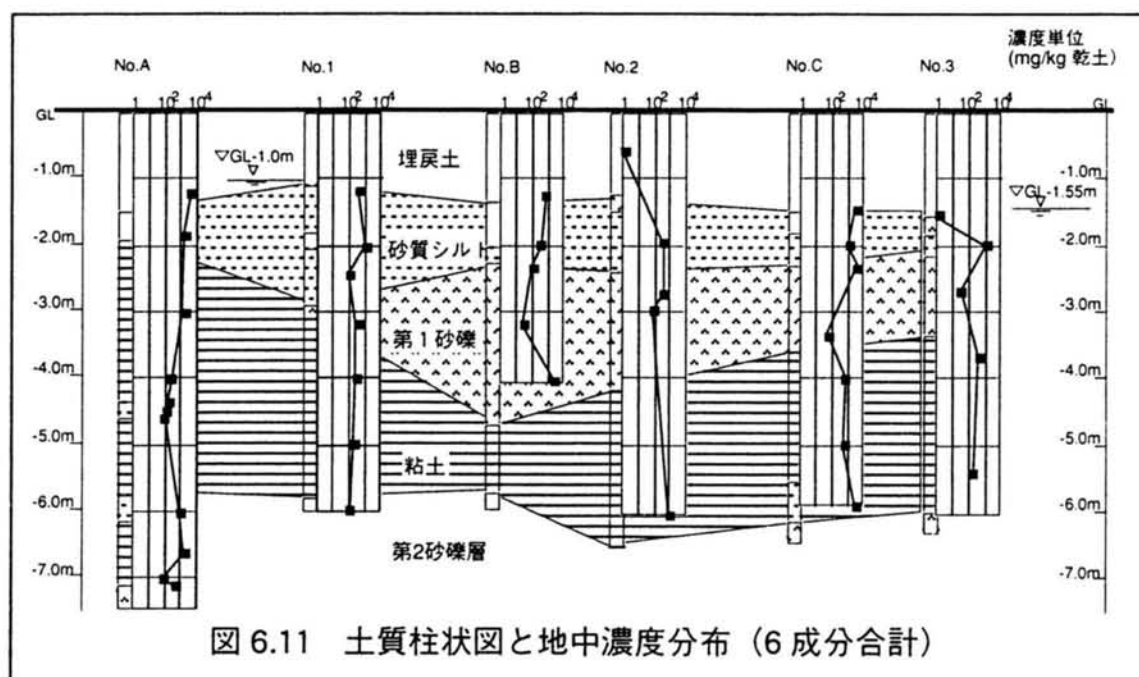


図 6.11 土質柱状図と地中濃度分布（6 成分合計）

係数の高い透水層がある（第 2 砂礫層と称する）。第 1 砂礫層の地下水位は、GL-1.5m 付近に、第 2 砂礫層の地下水位は GL-3.0m 付近にあり、概ね埋土層の下部で砂礫シルト層の上部にあり、砂礫シルト層は被圧している状況である。

原位置透水係数は、気液混合抽出法採用時の測定結果から、第 1 砂礫層が $2.48 \times 10^{-3} \text{cm/s}$ 、第 2 砂礫層が $7.38 \times 10^{-3} \text{cm/s}$ 、そして粘性土層が $1.0 \times 10^{-7} \text{cm/s}$ であった。

図 6.11 に各ボーリング位置での汚染物質濃度を深度方向に示した。汚染物質は、PCE、TCE、MC、c-12-DCE、t-12-DCE、1,2-DCA、そして 1,1-DCE の 7 種類がポータブルガスクロマトグラフ (PID) で検知されたが、TCE と c-DCE の 2 種類が他の VOCs に比べて高濃度であり、PCE と MC はほとんど検出されなかった。

汚染は埋土層の下部から始まり、砂混じりシルト層（埋土層直下）や第 1 砂礫層では汚染濃度が大きく変化するが、粘性土層（第 1 砂礫層直下）では深層まで濃度の変化が少なく、高濃度を維持していることがわかる。このことから、汚染は地表から始まり、埋土層を浸透した VOCs が、薄層ではあるが比較的透水係数の低い砂混じりシルト層を通過し、さらに透水層である第 1 砂礫層を地下水とともに浸透しながら通過したものが、粘性土層を汚染したと考えられる。

汚染物質としては、本浄化領域では TCE が卓越し、次に c-12-DCE が高濃

度で粘土層に残存していた。ボーリング番号の No.3, No.C では 1,1-DCE と t-1,2-DCE が低濃度であるが検出された。これらの調査から、汚染の主物質は TCE であり、その派生物質である 1,1-DCE, c-1,2-DCE, t-1,2-DCE が残存したと考えられる。これら 3 物質は塩素の置換数が 2 であって、置換数 3 の TCE が分解したものと考えられる。分解にはいろいろな説があるが、一般には地中微生物によるものとするのが優勢な意見である。この点に関しては第 3 章で詳述したので、本章での説明は省略する。本浄化範囲で検出された汚染物質の最高濃度は、TCE が粘性土層で 589.2mg/kg-drysoil, 第 1 砂礫層で 2857.72mg/kg-drysoil, c-1,2-DCE が粘性土層で 257.2 mg/kg-drysoil, 第 1 砂礫層で 329.7mg/kg-drysoil であった。

(3) 浄化方法

1) 準備工事

浄化工事を開始するにあたり、現場の整備をした。整備工は、

- ①ウエルポイントの設置
 - ②水平透気井を設置
 - ③表面しゃ水用のベントナイト混合土の設置
- であった。

①ウエルポイントの設置

地下水位は第 1 砂礫層の地下水として埋土層の下部にあり、その下部の洪積層の粘性土が不透水層として働いているため、この第 1 砂礫層の地下水位を下げる目的で片側に 4 箇所ずつ、計 8 箇所のウエルポイントを設けた。そして、それぞれ、ヘッダーパイプに接続してポンプで吸引した。

②水平透気井を設置

浄化場所を第 1 透水層まで掘削し、その位置の両側に水平透気井を平衡に設置して、地下水の流入と浄化時点での上昇してきた VOCs を吸引して、埋土層の浄化を促進する。

③表面しゃ水用のベントナイト混合土の設置

第 1 透水層まで掘削したあと、ベントナイト混合土で表面を整地し、地下水の流入や、水平透気井の効果を促進する目的で行った。

2) 浄化プラント

浄化プラントのシステムフローを図 6.12 に示す。

プラントは、機能として 2 箇所に分かれ、①原位置混合プラントと②排気

ガスの浄化プラントである。

①原位置混合プラントは、基本的には噴射攪拌工法とほとんど同じである。その諸元を以下に示す。

(a)攪拌翼：単軸

(b)攪拌翼径：基本は 0.8m

(c)空気量：1.3m³/min

(d)貫入・引抜速度：0.4m/min

(e)攪拌羽根の回転数：30rpm

(f)羽根切り回数：300 回転/m

(g)攪拌・混合順序：貫入時；圧縮空気，引抜時；生石灰

②排気ガスの浄化プラント

コンプレッサーから送られた圧縮空気と生石灰は、シャフトの上部から内を通り攪拌翼の先端から噴射される。生石灰は攪拌翼の回転により粘性土と混合されるが、圧縮空気はシャフト周りを伝わってフードの中に入る。その時、生石灰が土と混合されて反応すると発熱するために、水蒸気と気化した VOCs が発生し、圧縮空気とともに地表に上昇する。これら空気、水蒸気、そして気化した VOCs ガスの加熱混合気体は回収プラントに送られる。まず、混合気体中の粉塵状態にある生石灰を分離し、次に、気液分離装置で冷却して水蒸気を除去する。つぎに活性炭充填槽で VOCs が吸着除去し、浄化された排気が大気に放出される。活性炭に吸着された VOCs は熱水で脱着されて回収される。

(4) 浄化実験内容

単軸 DJM 機を用いて、攪拌条件、生石灰混合量、攪拌翼径を変えて実験を行い、浄化効率のよい条件を探した。

(2) 攪拌条件

基本的機械操作は、初期の貫入時には圧縮空気のみを送り、引抜時に生石灰を添加した。それ以後の貫入・引抜操作は、圧縮空気のみを送った。さらに、浄化効率を上げる目的で、最後のロッドの引上時に攪拌翼の回転を逆回転することで締固めする場合もあった。

A および B ブロック (図 6.10 参照) は、全て生石灰添加量を対象土量 1m³ に対して 100 kg とした。A ブロックは、初期の攪拌を 2 往復に固定し、そのあと放置期間を 1, 3, 7 日として締固めした。B ブロックは、初期の往復回数を 2, 3, 5 回として、放置期間はゼロ日とした。

表 6.3 実験ケース

カラム 番 号	生石灰 添加量	攪拌翼径	攪 拌 条 件			
	kg/m ³	cm	初期 (回)	静置 (日)	後攪拌 (回)	締固め
A	1 100	80	2	1	1	有
	2 100	80	2	3	1	有
	3 100	100	2	7	1	有
B	1 100	80	2	-	-	無
	2 100	80	3	-	-	有
	3 100	80	5	-	-	有
	4 100	80	3	1	1	有
C	1 150	80	2	-	-	無
	2 150	80	4	-	-	有
	3 150	80	6	-	-	有
	4 150	80	3	1	1	有
	5 150	80	1	-	-	無

Cブロックは、生石灰添加量を対象土量 1m³ に対して 150 kg とし、B ブロックと同様に放置期間をゼロとして往復回数を 2, 4, 6 回とした。

(3) 実験方法

表 6.3 に示したように、改良体 (図 6.10 参照) は一本ずつ施工し、施工中の VOCs 回収量、施工後の VOCs の地盤濃度、そして地中温度を測定した。

- ①VOCs 回収量：改良体造成過程で、活性炭吸着塔の手前からガスを採取し (採集位置は図 6.12 参照)、各種 VOCs 成分濃度を時間とともに測定し、ガス量との関係から各 VOCs 成分の濃度を計算で求めた。この測定により、どの施工過程で VOC 成分が除去されるかを判定する。
- ②施工後の地盤濃度：施工後、改良体の中心からボーリングにより試料を採取して地盤濃度を測定した。これにより、浄化状況を把握する。
- ③地中温度測定：地表面近くに銅コンスタンタンの熱電対を設置して温度を計測した (測定位置は図 6.10 の No.A, 改良体 C-1, C-5)。施工部分の温度を直接測定することができないので、近傍の固定点で地表面近くと 2 m 深さの点で測定をした。

(5) 浄化実験結果結果¹⁾

1) 温度変化

図 6.13 に地中温度変化の測定値を示した。

図中には3地点(図 6.10 の No.A, 改良体 C-1 と C-5)の地中温度を連続して測定した結果を示した。図中の点で示した値が測定値であって、その中間地点を測定温度とした。温度測定は、銅-コンスタンタン熱電対を用いており、測定器の接地と DJM 機等の周辺機械の接地が連動して測定値が波を打ってしまったが、地中温度をその中間値とした。

A 点は改良施工区から離れた地中温度である。施工範囲内には改良体 C-1 および C-5 の2箇所に熱電対を設置した。深度は、2 と 4m の2深度であった。測定時間がゼロは施工開始時点をとった。C-1 および C-5 地点は、施工終了後に熱電対を設置してからの温度変化を観察した。

改良しない地中温度(A 点)は、15℃から20℃付近にあり、時間が経過するとともにわずかに上昇している。これは、施工により地中温度が上昇し、しだいにA 点まで伝播した影響と思われる。

改良地点の地中温度変化は、施工終了直後から GL-2 m および GL-4 m の両地点でも攪拌直後には80℃に達し、その後は次第に低下して約2日後には50℃程度までに低下してほぼ一定値を示した。

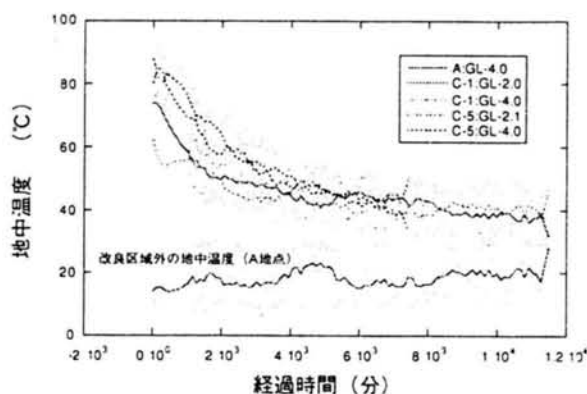


図 6.13 地中温度の経時変化

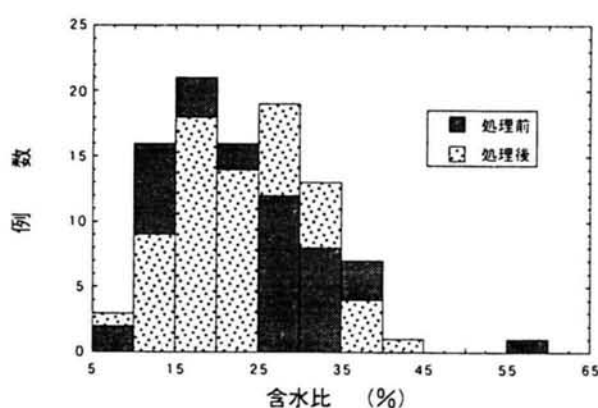


図 6.14 浄化前後の土の含水比のヒストグラムによる比較

表 6.4 処理前後の土の含水比の統計結果

項 目	処理前	処理後
最 小	6	8.80
最 大	57.70	44
ポイント	38	59
平 均	25.40	22.05
中央値	27.15	20.30
RMS	27.3	23.3
標準偏差	10.4	7.6
分 散	107.2	58.3
標準誤差	1.679	0.9944

同じ改良体では、深度による温度の差は大きくなかったが、改良体の違いによる発熱温度差が攪拌直後にあった。施工条件や施工の初期条件の違いによるものであるが、5日経過後にはほぼ同じ温度の40～50℃となった。この温度は長期間持続した。

2) 含水比変化

実験前のボーリングによる測定点は36点、実験後は全改良体13本から59点の試料採取し、含水比を測定した。これら全ての試料の平均値は、実験前が25.4%、実験後が22.1%で3.3%の低下であった。次に、No.1~3地点での粘性土と砂質土との実験前後の含水比の変化を図6.14に示した。原位置測定であるから、実験後の含水比が実験前より高くなる場合があったが、平均含水比で比較すると、砂質土では21.0%から18.4%へ2.6%の減少、粘性土では30.6%から27.8%へ2.8%の減少と、両者の含水比低下幅はほとんど同じであった。

第3章で、室内試験で行った含水比変化は、両者の間で明確な差異が得られたが、本原位置実験では明確な形にでなかった。

3) VOCsの浄化

浄化効果：13本の改良柱体全てからサンプリングにより採取した試料を測定した処理後の濃度と、実験前に同様にして測定した処理前の濃度の、TCEとc-1,2-DCEとについてのヒストグラムをそれぞれ図6.15と図6.16に示す。濃度は対数表示である。平均値で浄化効果をみると、TCEは150.41 mg/kg-drysoil から4.788 mg/kg-drysoil と96.8%の除去率に、c-1,2-DCEは24.89mg/kg-drysoil から0.449mg/kg-drysoil と98.2%の除去率となっていた。両VOCsとも大幅に浄化されていたが、TCEの方が若干除去率が低い。これは、TCEの方が沸点が高いこと、蒸気圧が低いこと、さらには初期濃度が高いこ

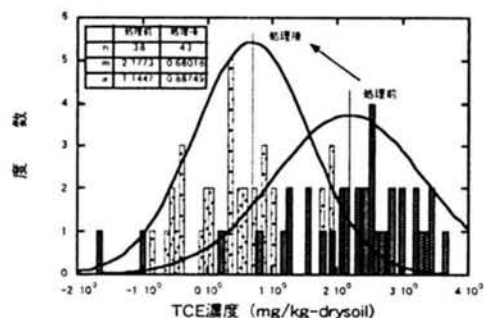


図 6.15 浄化前後の TCE 地中濃度のヒストグラムによる比較

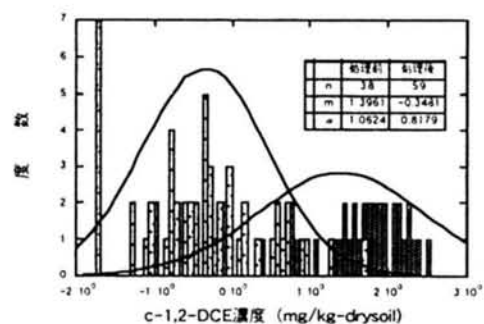


図 6.16 浄化前後の c-1,2-DCE 地中濃度のヒストグラムによる比較

と関係があると思われる。

次に、上記の 13 本の測定点から、改良体番号 A-3, B-1, B-3, C-2, C-5 の 5 箇所を選び、処理前後の c-1,2- DCE と TCE 濃度を図 6.17 に示した。3 箇所とも深度 GL-5m 付近は粘性土で、その地点の処理後の濃度は 100～102mg/kg-drysoil の範囲にあり、100mg/kg-drysoil を下回ることにはなかった。また処理後

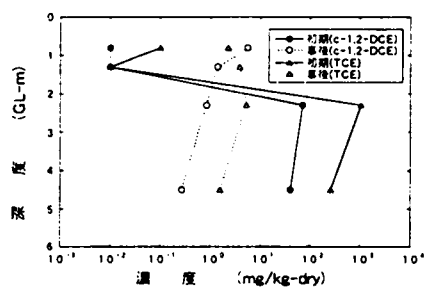


図 6.17.1 浄化前後の土中濃度 (A-3)

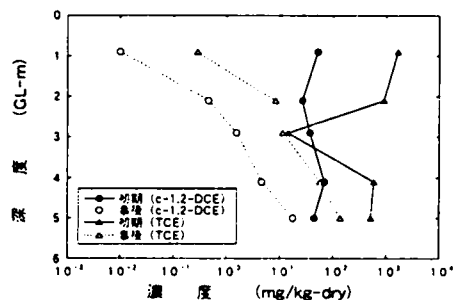


図 6.17.2 浄化前後の土中濃度 (B-1)

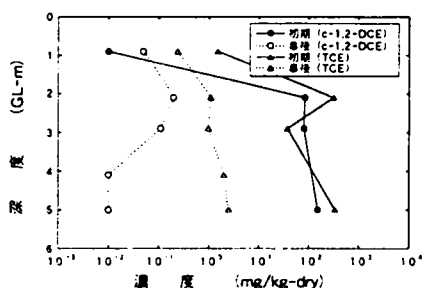


図 6.17.3 浄化前後の土中濃度 (B-3)

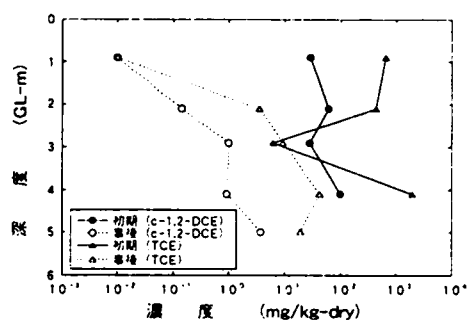


図 6.17.4 浄化前後の土中濃度 (C-2)

の鉛直方向の濃度分布は、No.1 地点のみ地表面に近いほど残存濃度が高くなっている。これは、地表面近くの粘性土層が影響して、それ以深から蒸発した VOCs が地表に出にくかったためと考える。

4) 回収量

各改良体から回収された各 VOCs

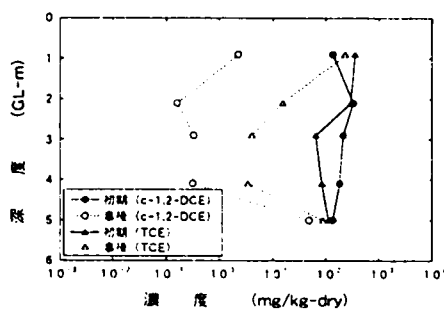


図 6.17.5 浄化前後の土中濃度 (C-5)

の量を表 6.5 に示す。

回収量が一番多いのは TCE で、つぎに c-1,2-DCE であった。A ブロックでは t-1,2-DCE と PCE が回収されたが、その他のところではほとんどなかった。

表 6.5 各改良体での VOC 回収量

改良体番号		回 収 量 (g)					
		TCE	c-1,2-DCE	t-1,2-DCE	PCE	1,1-DCE	DCA
A	1	5399.9	591.9	127.4	113.7	0	0
	2	3840.8	255.5	0	1.5	53.3	0
	3	8748.0	794.6	2.9	8.1	33.3	326.4
B	1	3227.5	408.0	0	0	1.3	0
	2	4071.6	2243.2	0	0	40.0	0
	3	4224.9	379.8	1.0	0	3.9	10.7
	4	2079.9	280.3	0	0	0	5.6
C	1	10041.2	313.4	0	0	4.0	52.3
	2	7300.5	535.2	0	0	0	37.8
	3	1645.8	90.4	0	0	0	0.1
	4	5025.5	481.4	0	0	2.5	87.7
	5	3523.8	360.6	0	0	0	0

1,1-DCE と DCA は全ブロックで回収されたが、回収量は比較的少量で、また改良体の違いによる差が大きい。

A-1, B-1, そして C-1 は浄化条件が同じ（初期 2 往復攪拌）で、C-1 のみが生石灰添加量が 150kg/m^3 である。TCE の回収量でみると、C-1 は A-1 や B-1 の回収量の倍以上であった。しかし、c-1,2-DCE でみると、C-1 の回収量が一番小さい。

さらに、B-4 と C-4 を比較すると（初期 3 往復攪拌）、TCE 回収量は C-4 の方が B-4 よりも大きかった。

以上のことから、TCE 回収量は生石灰添加量が高いほど大きいことが明確となった。しかし、初期往復回数や静置日数と VOCs 除去効果の関係は把握することができなかった。これは、初期濃度の違いや浄化順序によって浄化処理されていない改良体の VOCs が変化する事などから、変動が大きすぎてこの実験では明確な傾向として現れなかったといえる。

5) 除去率

原位置データの変動もあって、浄化操作条件と回収量との関係を把握する

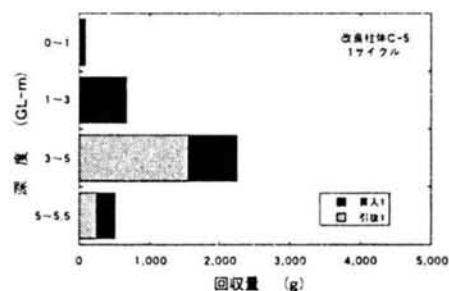


図 6.18 改良体 C-5 における貫入-引抜 1 サイクルでの TCE 回収量変化

ことはできなかったが、一つの改良体の操作過程での除去量（率）の変化から、どの時点で VOC の除去が大きいのか、何回操作を繰り返せば除去率は上昇するかなどを調べた。

改良体 C-5 は、貫入・引拔の 1 往復の処理である。貫入時には圧縮空気のみで、引拔時は、土 m^3 当たり 150kg の生石灰を添加した。その時の処理過程を図 6.18 に深度と TCE の回収量で表した。この図によると、貫入時（操作 1）では圧縮空気のみを送っても、粘土混じり砂礫層における TCE は回収されるが、引抜き時（操作 2）では生石灰が添加されるために、回収量が大きく増大する。生石灰の添加効果である。

次に、改良体 C-1（往復攪拌 2 回）を見てみる（図 6.19）。

この改良体では、初期貫入時（操作 1）ですでに多量の TCE が除去されているが、操作 2 で生石灰を混入しても操作 1 以上の

TCE は回収されなかった。さらに続けて圧縮空気のみで貫入すると（操作 3）、操作 2 と同程度の TCE が回収された。さらに、操作 4 で圧縮空気を送りながら引き抜くと、操作 3 よりは少量であるが、TCE が地盤から除去された。この改良体では 2 往復の攪拌操作であるが、最後の引抜き時でも GL-3.5m から 5.0m の粘性土層から TCE が回収された。貫入時（操作 1 と 3）には、GL-1.0m から 3.0m までのシルト混じり砂礫層からの回収が多いが、引抜き時（操作 2 と 4）では、GL-3.5m から 5.0m の粘性土層からの回収が多いことに気が付く。初期貫入時に粘性土層も攪拌翼で攪乱してしまうことから、粘性土層の間隙にあった VOCs も圧縮空気とともに除去されるが、生石灰を混入することから粘性土層の VOCs はさらに揮発して除去されやすくなったものと考えられる。

つぎに、4 回往復攪拌の場合（C-2）を示す（図 6.20）。初期貫入時には、表層部分での回収量が多いが、深度が進むにつれて減少していく。さらに生石

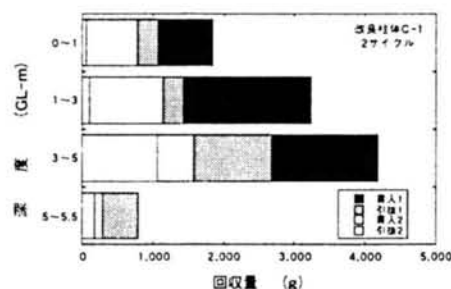


図 6.19 改良体 C-1 における貫入-引抜 2 サイクルでの TCE 回収量変化

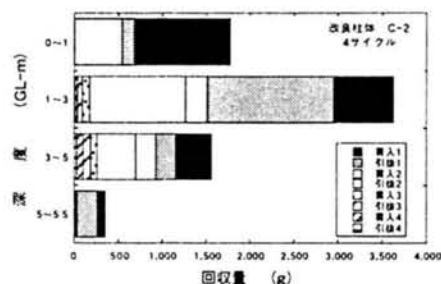


図 6.20 改良体 C-2 における貫入-引抜 4 サイクルでの TCE 回収量変化

灰を混入して引き抜くときは、GL-1.0m から GL-3.0m の地点での回収量が多かった。そして、2 回目の引抜き時まではこの状態が続くが、3 回目からの回収量はほとんど微量であった。これは 6 回往復攪拌の場合 (C-3) も同様であった。

以上の結果から、浄化に必要な攪拌は、2 回往復であって、1 回目の引抜き時に生石灰を混入する方法が最適であることがわかった。

つぎに、2 回往復攪拌のあと、何日放置すれば浄化ができるのかを調べた (A ブロック)。表 6.5 の回収量でみたように、A ブロックの改良体 1, 2, 3 の回収量は、改良操作は全く同じでも大きくことなった。これは、浄化前の地盤の条件の違いにも起因していると思われる。このブロックでは、2 回往復攪拌後にそれぞれ 1 日、3 日、7 日と放置したあと、再び同位置で圧縮空気のもとを送りながら 1 回往復攪拌したときの回収量を計測した。その結果、それぞれ 2.2%, 1.1%, 0.7% と減少した。この数値の算出の仕方は、全回収量を 100% とし、2 回往復攪拌終了時から最終往復攪拌で回収された量の割合を出したもので、この数値は、放置している間にどれだけ揮散したかを示すものといえる。このことから、放置期間が長いほど揮散量が多いといえる。浄化直後は VOCs が土中に残留しており、揮散過程にある状態で、時間経過とともに水平透気管などや、地盤の透水係数が改良されたことから、VOCs が地表面に向かって上昇するのではないかと考えられる。

6. 2. 3 考 察

粉体の生石灰を用いて DJM 機を使用した、VOC で汚染された粘性土層の浄化実験を行った。その結果、主要な汚染物質である TCE と cis-1,2-DCE については大幅な除去ができた。

これらの汚染物質がどのような状態で浄化されたのかを明確にするために、熱力学的に求めた浄化予測モデルとの対比をしながら考察を行う。

(1) 予測モデルとの対比

1) 温度変化

浄化施工後の地中温度は、
図 6.21 に示すような変化が計

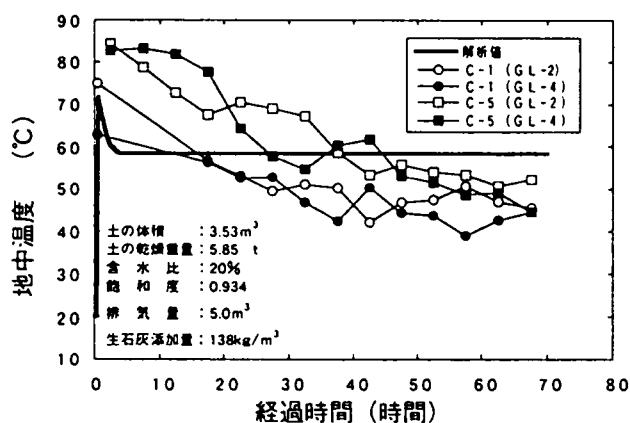


図 6.21 地中温度の実測と解析結果

測された。また、改良体 C-1 の施工条件に近い値を選んで、モデルから計算した結果を同図に示す。条件は、改良体径が 0.8m で改良深度が 7m とし、生石灰の添加量を m^3 当たり 138kg とした。解析では初期の地中温度を 20°C とした。生石灰を混合・攪拌した直後から地中温度が 72°C まで急激に上がり、その後次第に低下し、3 時間経過後には 58°C 付近で一定値になった。予測モデル式では、改良時の圧縮空気の供給（式 4.2～4.4 の Q）が改良後はゼロになり、Q によるエネルギーの出入りがなくなる。そのために計算が中止され、地中温度は 58°C 近くで一定を示すことになる。実際には、熱伝導や自然対流による熱移動のため、温度は漸次低下する。

第 4 章で求めた予測式は、閉鎖領域に生石灰を添加して、その生石灰が水和発熱反応して熱を発することで地中温度が上昇する過程をモデル化したもので、一つの改良体の平衡温度としては約 58°C となることがわかる。この改良体内の平衡温度が次のステップとして外界との熱の出入りにより、しだいに低下していくが、この計算は別の計算式で求める必要がある。本論文では、この温度伝播については重要ではないとして求めなかった。

2) 含水比

浄化した改良体の含水比も同様にしてモデル式から求めることができる。

No.3 地点の初期平均含水比を用い

て含水比の経時変化を、浄化予測式（4.3）を用いてシミュレーションした結果を図 6.22 に示す。

粘性土の層厚は 0.78m で対象土量は 0.3925m^3 となり、初期含水比は 22.5% で乾燥重量は 0.6355t である。生石灰が混合された直後から含水比は急激に低下を開始し、20% になった時点から漸次低下し

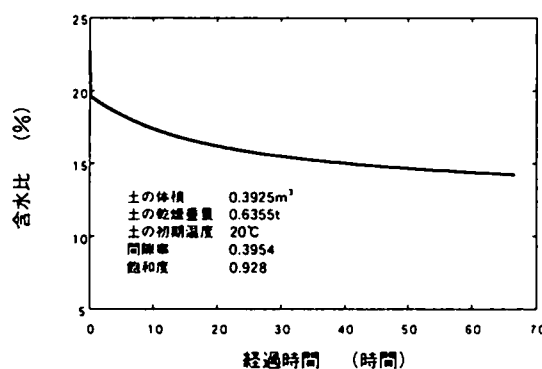


図 6.22 含水比の解析結果

ていく傾向を示した。添加直後に急激に低下するのは、生石灰の吸水によるものであり、その後漸次低下していくのは、発熱による地中温度の上昇によっている。生石灰の水和によって発熱した熱量は、間隙水、土粒子、そして空隙を熱するために消費され、地中温度は漸次低下していく。それにとまって、間隙水は各温度条件で平衡状態を保つために空隙に蒸気として存在することにな

る。よって、含水比としてカウントされない水となる。このような状況から見かけの含水比は低下していくものと考えられる。しかし、現実には前にも示したように、一つの改良体は隔絶されておらず、他の改良体や土と接していることから、このような経時変化を示すとするには危険が大きい。したがって、この図から読み取れることは、最終状態における含水比であろう。

最終的な含水比は 14.25% となり、8.4% の低下である。実試料では、29.7% から 25.5% へ 4.2% の低下であり、モデル式で求めた値の約半分である。モデル式では、発熱したエネルギーが 100% 転換するものと仮定していることから、理想的な反応が生じているが、実際には多くのエネルギーロスが生じるために、モデル式で得られる結果よりも小さな含水比となったと考えられる。

3) 回収率^{1), 6)}

本実験では、表 6.3 に示すようにタイプの異なった施工条件を設定して浄化し、その過程での VOC の回収量を測定したので、各過程、すなわち、貫入時や引抜き時における VOC の揮散状態を把握することができた。

図 6.23 には、改良体 C-5 におけるトリクロロエチレンの回収量の変化と、その地点を想定した土質条件（温度測定を図 6.14 と同じ）でモデル計算した結果を示した。

施工条件は、貫入・引抜き操作が 2 サイクルで、初期貫入は圧縮空気のみで、初期引抜き時に生石灰を単位容積当たり 138kg 添加した。2 サイクル目は貫入および引抜き操作ともに圧縮空気のみを送った。

第一貫入操作で、粘性土の攪拌と通気で約 13% のトリクロロエチレンが揮散し、引抜き時に生石灰を添加すると 24% が揮散（回収）された。そして、第二貫入時に約 45% のトリクロロエチレンが回収され、第二引抜き時にゆっくりと約 18% が揮散した。このことから、生石灰を添加した直後にはトリクロロエチレンの揮散は十分でなく、その直後の通気で約半分近い量が揮散し回収された。生石灰を添加して攪拌すると同時に水和発熱反応が生じて土の温度が上がるが、それは土の中の出来

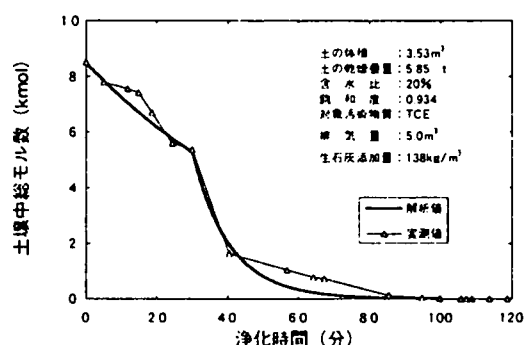


図 6.23 No.3 地点における TCE 回収量の経時変化の実測値と予測計算結果

事であり、汚染物質が地上にまで上がってくるには若干の時間経過が必要である。十分に温度が上がった土の中で汚染物質は気体状態にあり、通気することによって、それが地上に持ち出されるのである。したがって、攪拌と通気は、汚染物質の除去に重要な役目をしていることになる。

この事実は、図 6.10 に示す改良体 A-3 において、3 サイクル操作の 2 サイクル目の貫入時に多量の汚染物質が回収されていることから証明される。多量に回収されている GL-1.0～3.0m は第一砂礫層であり、透水係数および透気係数が大きいために、下部の粘性土から排出された汚染物質が上昇し、この層で回収されたのである。

さらに、各改良体における回収量が、初期に予定した回収量に対してどの程度であったかを求めた。そのために、各層における最高濃度に層厚と改良体断面積から体積を掛けて賦存（存在）量を算出した。そして、回収量全浄化操作が終了した時点での回収量として出した。その結果を表 6.6 に示す。

回収量は初期に計算で求めた賦存量よりもはるかに大きく、回収率=回収量／賦存量は、3 から 4 の値となり、回収量は初期に想定した汚染物質量の 3～4 倍の量となった。

この結果から考えられる要因を探ってみる。

- ①土中の汚染物質濃度は、不攪乱ボーリングを行い、その土のサンプルからヘッドスペース法で濃度を求め、計算により濃度が決定される。このサンプリング操作の過程では、人による操作が入るために、濃度のバラツキが生じる可能性が大きい。したがって、初期濃度が低く算出されている。しかし、初期濃度が低く測定されたとしても、3 倍以上もの汚染物

表 6.6 各深度における回収率

深 度 (GL-m)	No.1(C-5)		No.2(B-3)		No.3(A-3)	
	最高濃度 (mg/kg)	層別賦存量 (g)	最高濃度 (mg/kg)	層別賦存量 (g)	最高濃度 (mg/kg)	層別賦存量 (g)
1.15	352.7	637.9	320.2	579.1	19.4	54.91
2.50	116.9	105.8	296.1	267.8	1055.7	1491.7
4.00	84.1	76.01	296.1	267.8	265.5	375.2
6.00	112.9	102.1	342.5	309.7	154.5	218.3
合 計		921.81		1424.4		2140.11
回収量		3524.2		4225		8748
回収率		3.823		2.966		4.088

注：合計は、一つのカラムの中に含有している汚染物質の量を表す。回収量は、浄化操作によって地上で回収した量。そして、回収率は、回収量を合計で除した値。

質が回収されると考えることは無理がある。

②生石灰による浄化操作では、地中温度の上昇と通気による操作の二つの操作で浄化が効率よく行われていると考えられる。地中温度が高くなることにより、カラムの外周から汚染物質を回収できるために、回収量が多くなった。この現象を現場で把握することは困難であったが、地中温度が上がることから、地表濃度も上昇することは測定で把握できた。したがって、温度が上がることで汚染物質が浄化領域外へも逃げていることを考慮しなければならない。このようなことから、浄化領域外から汚染物質を集めたということも考えにくい。

③ヘッドスペース法では測定できない汚染物質を、温度を上げることでより除去できる。すなわち、ヘッドスペース法では、土サンプルを水に溶解するわけであるが、十分な土の分解ができないために、土に吸着したものや、土のベッド状の中のものまで測定できないために、低く測定された。粘土などに生石灰を添加することによりイオン交換して陰イオン交換容量（CEC）が低下し、吸着していた物質等が遊離しやすくなる現象は考えられる。ヘッドスペース法の精度の問題であるが、強固に吸着している物質は、水に溶解しただけでは遊離しないと思われ、粘性土などに関しては水ではなくオクタノールなどの有機溶剤による測定法がよい。しかし、当地盤内にある粘性土は、洪積層の粘性土であり、有機物含有量は数%と高いことから、汚染物質が強固に吸着しているとは考えにくい。

よって、現時点では回収量が含有量よりも 3 倍以上であったということに対する明解な理由を見いだすことができなかった。しかし、真空抽出法などでもこのような現象はおきどきあることが報告されている⁸⁾。今後、多くの現場計測を実施してデータを蓄積することにより、これらの原因を解明する必要がある。

（２）改良後の土質性状

生石灰で処理したカラムの残留 VOC 濃度は、6. 2. 2 項で述べた。しかし、生石灰は水和反応により消石灰（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）となり、土の中に残留する。そして、地下水が回復すると、地下水は高アルカリ性を呈することとなる。

生石灰処理した土の残留 VOC の濃度も非常に重要な検討項目であるが、改良土の鉱物を調べることも重要であるので、石灰量や鉱物学的検討を以下に示す。

表 6.7 施工終了後約半年経過の土の中の生石灰量（単位：kg/m³）

深度	A-1	A-2	A-3	B-1	B-3	C-1	C-3	C-5
0.5	91.0	46.5	61.7	36.0	72.0	29.3	70.1	46.3
1.5	58.8	46.5	94.9	64.7	54.2	100.0	98.4	111.3
2.5	76.2	107.0	74.9	121.5	65.3	84.9	73.9	129.7
3.5	85.9	88.7	0.0	66.1	65.8	83.6	89.4	97.0
4.5	74.6	78.6	0.0	68.5	70.0	70.4	45.6	124.2
5.5	75.7	109.6	0.0	111.4	91.8	0.0	0.0	165.8

1) 生石灰量

改良後 6 カ月経過したカラムから土試料を採取し、その中のカルシウム濃度と結晶鉱物を調べるために X 線回折分析を行った。

各ボーリングより土試料を採取し、2mm アンダーの粒子を用いてカルシウムの濃度を分析した。分析においては、土試料を乾燥し、2mm アンダーの粒子を一定量採取したのち、1:1 塩酸で溶解し、ろ紙でろ過したろ液を原子吸光分析法で分析した。

表 6.7 には、土の乾燥質量を 1.45t としたときの生石灰の質量で示した。比較的表層部は所定の 100kg を下回る部分が多かったが、下層部では 100kg 程度のところが多かった。

2) 鉱物学的検討⁶⁾

このように、土の中ではカルシウムが多く存在する地盤となることから、土質鉱物はアルカリ雰囲気で結晶鉱物を形成する可能性がある。そこで、各位置における土質試料を粉碎し、X 線回折分析をおこなった。その結果を図 6.24 に示す。

観察された鉱物種は、表 6.8 に示すような 4 種類の土の基本鉱物と 3 種類の水和鉱物が観察された。特に注目されるのは、水和鉱物であるフリーデル氏塩（Fridel Salt）である⁹⁾。この鉱物は、塩化カルシウムを含むカルシウム・アルミネート鉱物である。この試料を電子顕微鏡（SEM）観察すると、棒状の結晶が観察された。

この鉱物が生成するためには、塩素原子がなければならないことになる。塩素の起源として考えられるのは、

- ①VOC の塩素が、脱塩素反応で解離した塩素と、
- ②粘性土の中に含まれていた、
- ③地下水の中に含まれていた、

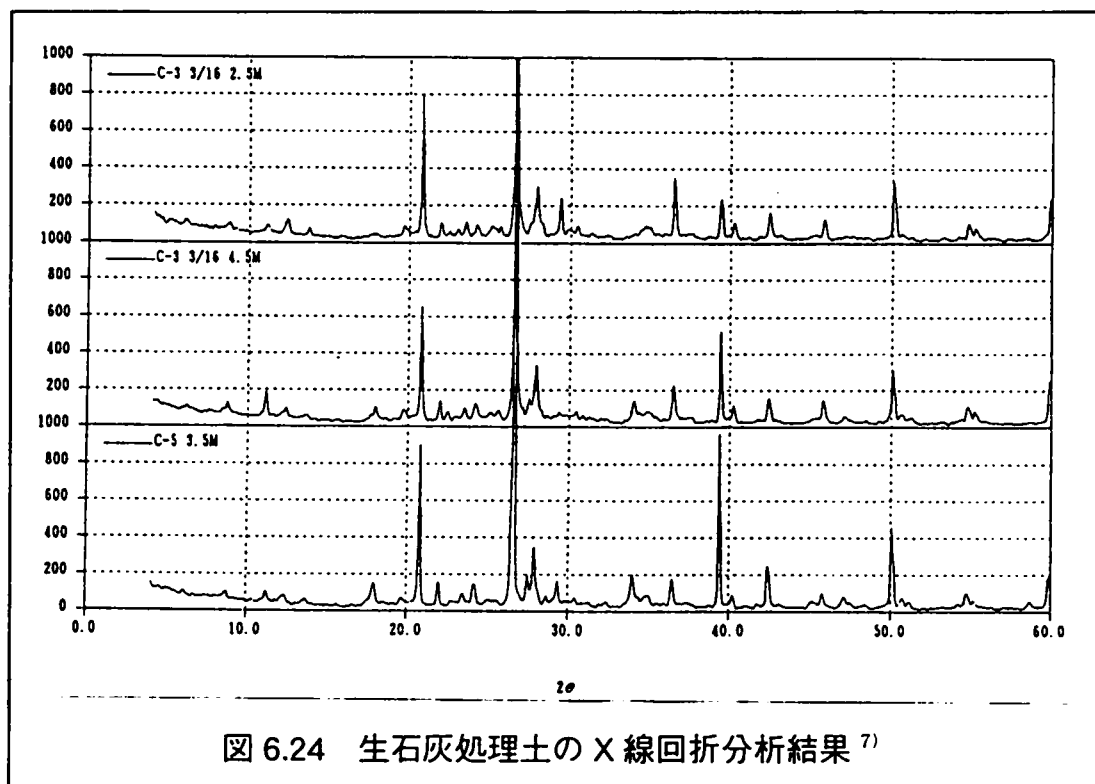


表 6.8 生石灰処理後の水和鉱物の種類 ⁷⁾

確認鉱物種	試料番号							
	B-1		B-2		B-3		A-1	
	GL-3m	GL-5m	GL-3m	GL-5m	GL-3.5m	GL-5m	GL-3m	GL-5m
水和 3CaOAl ₂ O ₃ CaCl ₂ 10H ₂ O	○	△	△	△	○	—	△	△
鉱物 3CaOAl ₂ O ₃ SiO ₂ 4 H ₂ O	△	△	△	△	△	△	△	△
CaCO ₃	△	—	—	—	△	—	—	—
土質 SiO ₂	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
鉱物 (Na,Ca)(Si,Al) ₄ O ₈	○	◎	○	◎	◎	◎	○	◎
(Mg,Al) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈	△	△	△	△	△	△	△	△
K ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ 6SiO ₂ 2 H ₂ O	△	△	△	△	△	△	△	△

の3つである。

本実験施工部は、海岸から数 10km 入った内陸部であることと、施工部が表層であることから、地下水に多量の海水が混入する要因はない。

しかし、粘性土は大阪洪積粘性土層であることから、比較的塩素イオンが含有量が高い粘性土である。この粘性土の中の塩素イオン濃度を測定すると、表 6.9 のようになる。

試料は、試験現場より 3 試料採取し、含水比、強熱減量、そして粒度分布を調べた。強熱減量は、700℃で 2 時間燃焼させたときの減量である。さらに、

土試料 1 質量に対してイオン交換水を 2 質量添加し、マグネチックスターラーで約 1 時間攪拌後の pH を測定した。塩素イオンおよび硫酸イオンは、土の乾燥試料を 1 質量に対してイオン交換水を 5 質量添加し、約 2 時間攪拌し、ろ紙でろ過したろ液を分析した。

表 6.9 土質試験結果

項 目	試料 1	試料 2	試料 3
含水比	28.6	23.9	32.5
強熱減量	7.0	4.6	5.9
pH	6.78	8.11	7.42
Cl ⁻ (%)	0.0042	0.027	0.035
乾土 mg/kg	420	270	350
間隙水 mg/L	1469	1130	1077
SO ₄ ²⁻ (%)	0.022	0.016	0.027
乾土 mg/kg	220	160	270
間隙水 mg/L	769	669	831

塩素イオンは、土粒子に吸着されにくいために、本試験では全量が水に溶解したものと仮定した。

例えば、図 6.10 に示したカラム C-5 では、乾燥土の質量は、一つのカラムあたり 5.85t であるから、塩素イオン濃度を 400mg/kg とすると、 $5850 \times 0.4g = 2340g = 2.34kg$ の塩素イオンが存在することになる。

次に、VOCs が分解した塩素によるものと仮定すると、表 6.6 のカラム C-5 の中に含まれる VOC の質量は、921.81g である。いま、これを 1kg とすると、TCE の分子量が 131.4 であるから、7.6mol となる。この分子からすべての塩素が解離したとすると、1.0 mol に 3 個の塩素原子がついていることから、3mol の塩素が解離する。塩素の原子量は 35.5 であるから、 $35.5 \times 3 \times 7.6 = 810g$ となる。

上に示した粘性土中の塩素イオン濃度よりは低い濃度となる。

以上のことから、Fridel Salt が生成した原因は、おもに海成粘土によるものとするのが妥当であるが、VOC の分解して放出された塩素イオンによることは否定できない。

(4) Fridel Salt の生成について⁶⁾

①目 的

室内において Fridel Salt の生成を試みた。高槻市の現場粘性土を室内に持ち込み、生石灰と非晶質アルミニウムを用いて室内混合して Fridel Salt が生成する条件を調べた。配合とその結果を表 6.10 に示した。

②実験内容

実験は、現場より採取した粘性土 100g を、 $\phi 50mm \times L=130\text{ mm}$ のアクリルパイプに入れ、手製攪拌器で攪拌した。改良材としては、生石灰と非晶質水酸

表 6.10 実験条件とその結果

番号	改良材		地 盤				XRD
	CaO g	Al ₂ (OH) ₃ g	温度 ℃	塩素イオン ppm	pH -	含水比 %	
1	10.0	0	50-60	13.8	13.0	28.9	消石灰, 珪酸
2	7.5	2.5	≤50	11.2	13.0	31.4	消石灰, 珪酸
3	20.0	0	100-110	17.6	13.1	22.9	消石灰, 珪酸
4	15.0	5.0	70-80	13.6	13.1	24.8	Fridel Salt
5	10.0	10.0	50-60	3.4	12.8	27.4	Fridel Salt
6	供試地盤		-	9.5	9.1	40.7	珪酸

化アルミニウムを用いた。まず、土試料をアクリルパイプに入れ、それに改良材を表に示す所定の量をいれ、ゴム栓をする。そして攪拌をしながら上部からビニール管で排気ガスを吸引する。吸引速度は 100mL/min で、テドラーバッグに詰めた。

土の分析は、30g の土試料をメジュームビンに入れ、それに 200mL の蒸留水を加えたのちに、3 時間振とうし、5A ろ紙にてろ過する。このろ液をさらに 0.2μm のメンブレンフィルターでろ過して、ろ液の塩素イオン濃度を比色法で測定した。さらに、土試料を 110℃で乾燥し、メノウ乳鉢で粉碎したのちに、粉末 X 線回折装置で分析した。

3) 考 察

①塩素イオンについて

供試地盤中には塩素イオンが含有されており、その濃度は 9.5ppm であった。溶出液の容量は 200mL で、供試地盤質量は 30g であるので、
 $9.5\text{mg/L} \times 0.2\text{L} / 0.03\text{kg} = 63.3\text{mg/kg-wet}$
 となる。

生石灰添加量が 20.0g の時に、発熱温度は 100℃以上に上昇したが、Fridel Salt は生成されておらず、塩素イオンのみが増加した。この増加は、含有していた VOC が分解して、脱塩素したためと考える。この脱塩素量は、

$$(13.6 - 9.5) \text{ mg/L} \times 0.2\text{L} / 0.03\text{kg} = 27.3\text{mg/kg-wet}$$

となり、初期 VOC が TCE 単体とすると、TCE 含有量は、

$$(27.3\text{mg/kg-wet} / 3) \times (131.4 / 3 \times 35.5) = 11.2\text{mg/kg-wet}$$

となる。

なお、試験番号 5 の生石灰と非晶質アルミニウムを 1:1 で添加したものは、発熱温度が 70℃以上で、Fridel Salt が生成し、塩素イオンは 3.4ppm と初

期よりも低下した。これは、Fridel Salt 生成のために塩素が消化されたものと考えられる。したがって、Fridel Salt を生成する際の塩素は、初期から含有していたものと、VOC が脱塩素した塩素も使用することが判明した。

②Fridel Salt について

試験番号 3 のように、発熱温度が高くてアルカリ性であっても、アルミニウムがないと Fridel Salt が生成しない。また、試験番号 2 のように、生石灰と非晶質アルミニウムの添加割合が 1:3 であっても、生石灰添加量が少ないために、発熱温度が低いために Fridel Salt は生成しない。

したがって、Fridel Salt 生成に必要な条件は、発熱温度とアルミニウムの添加が必要であることが判明した。

6. 3 現場への適用と浄化結果

6. 3. 1 表層汚染地盤の浄化

(1) 概要

工場内のボーリングによって地盤・地下水汚染が発覚し、真空抽出法による浄化を計画したが、浅層近くにある埋土が大きく汚染されていることがわかり、浄化方法の再検討がなされた。

工場は既に稼働していないが、建物の直下およびその周辺への汚染がある。全体的な浄化対策を立てるために、一番ホットな場所の浄化を行い、次のステップとしてその下部の汚染地域を対象として浄化する方法が考えられた。

工場建物の直下の汚染地域を指定し、建物の中の余地に生石灰混合施設をつくって、汚染土をバックホーで掘削しながら、バッチ方式での混合、浄化を行った。そして、この

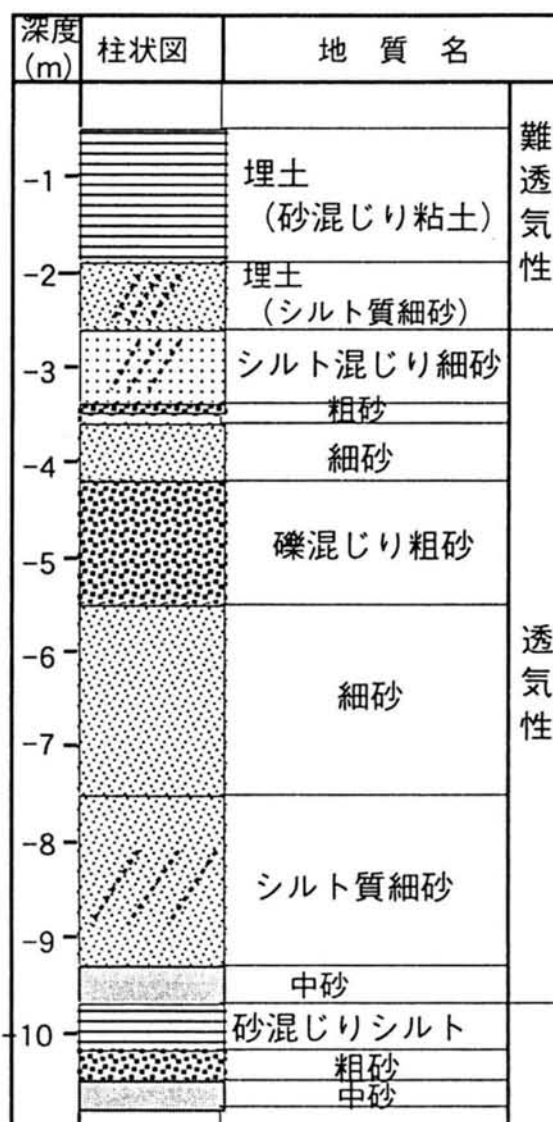


図 6.25 汚染地盤の土質柱状図

混合土を一定高さの盛土をつくって、盛土下部に空気のドレーンパイプを付設して約1カ月ほど吸引養生した。

このように養生した土を、掘削位置に埋め戻してホットゾーンの浄化を完了した。浄化した土の濃度は、埋め戻す時点で抜き打ち試験を20箇所行い、すべて環境基準をクリアすることができた。

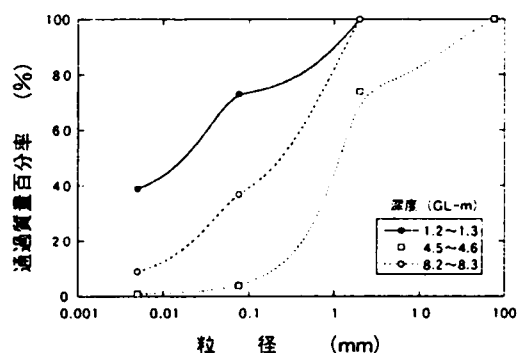


図 6.26 対象地盤の粒度分布

(2) 土質条件

工場建物の内外にボーリングし、代表的な土質構成とその粒度分布をそれぞれ図 6.25 と図 6.26 に示した。埋土層は細粒分含有率は 60%以上あり、難透気性と判断される。GL-8.0m 付近のシルト質細砂層の細粒分含有率は 30%程度と埋土層よりは低い。その中間にある層の細粒分含有率は数%以下であるので、透水係数および透気係数も大きいものと予想される。

(3) 透気試験³⁾

図 6.27 に示すように、当汚染地域に抽出井戸を 1 本、そして観測井戸を 3

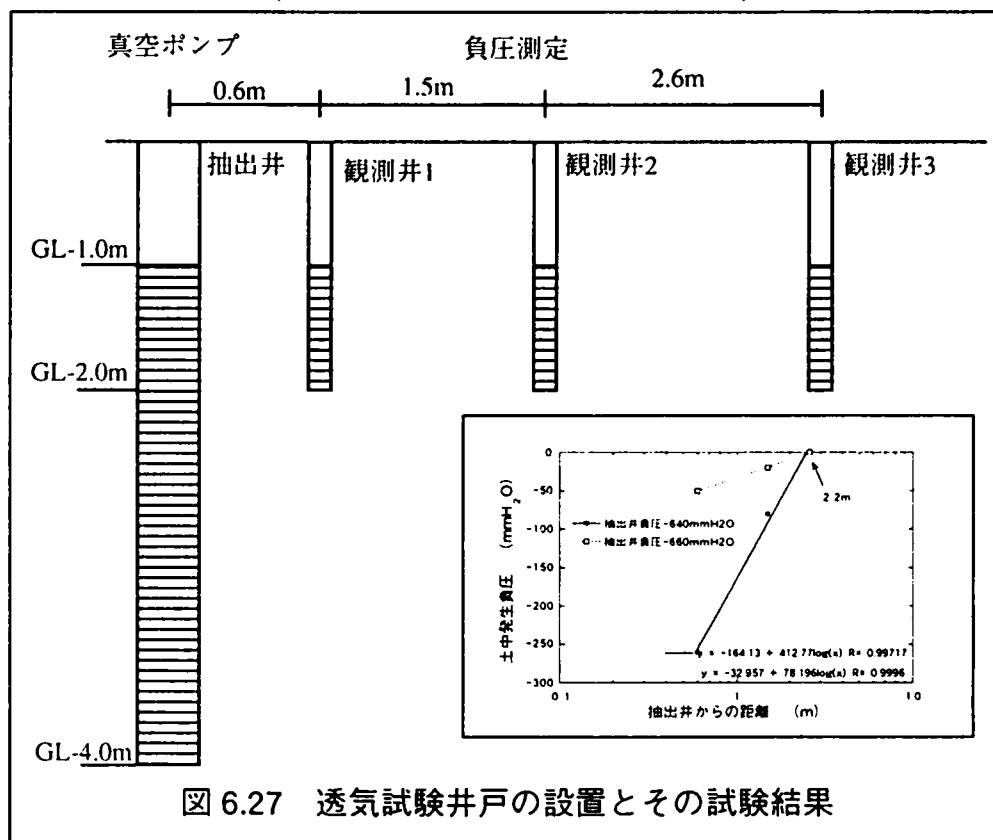


図 6.27 透気試験井戸の設置とその試験結果

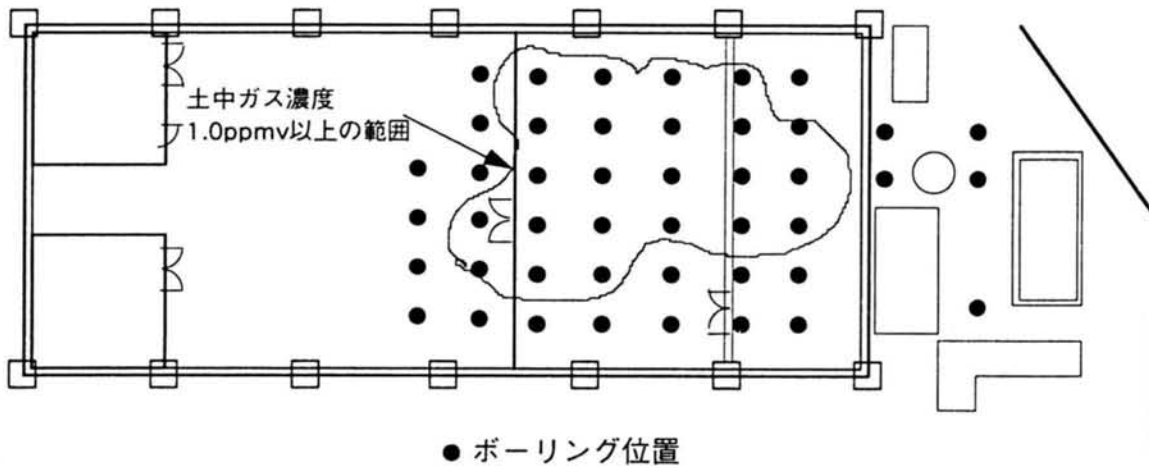


図 6.28 地盤ガス濃度調査位置

本設置して、抽出井戸における吸引効果を測定した。原理は、抽出井戸を真空ポンプを用いて減圧し、その減圧した影響範囲を知るために各観測井戸での圧力を測定した。その結果、図 6.27 の中の図に示すように負圧度（測定前の圧力から測定時の圧力を減じた圧力）は距離の対数に比例することがわかる。真空抽出法および気液混合抽出法では、このようにして減圧のおよぶ範囲を決定した。

この結果、当汚染地域では影響半径が 2.2m となったことから、この結果に基づいて井戸の計画を行うと、非常に多数の井戸を設置しなければならなくなる。図 6.25 の柱状図にあるように、表層部の埋土層は細粒分を多く含み、透気性がわるいことから、地盤掘削法を実施し、その下部の透気性が良好な部分は真空抽出法で行うこととなった。

(4) 汚染状況⁴⁾

図 6.28 に示すように、汚染の激しい場所周辺の土を対象に濃度を測定し、 1.0kg/kg-dry-soil を越える部分を対象とした。深度については、GL-1.0m と GL-2.0m の位置から土試料を採取し、ヘッドスペース法によるガスクロマトグラフィーで濃度を分析した。そして、掘削深度を図 6.29 に示すように決定した。

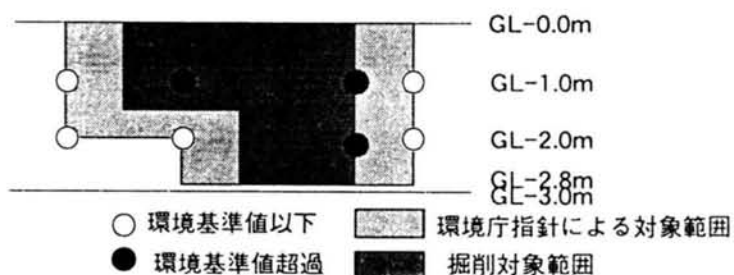


図 6.29 掘削対象深度の決定

ボーリングによる土中の濃度を測定した結果、TCE、PCE、そしてc-1,2-DCEが検出され、その深度方向の濃度分分布を図 6.30 に示す。

地表面から 4m までは各汚染物質の濃度が高い。その下層の GL-7m から-10m においても一つの濃度の高い部分がある。この部分はシルト

質砂質土である。この層の直上は砂質土であり濃度は検出限界以下であることから、この部分の汚染物質は流されてきたものと考えられる。そして、粘性土層に汚染物質が貯留している可能性が高い。

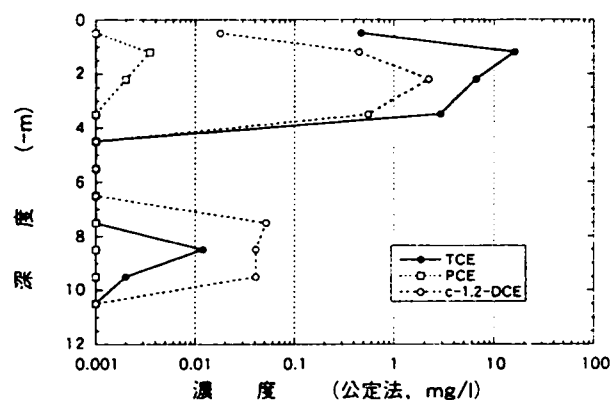


図 6.30 ボーリングによる濃度調査結果

(5) 室内実験^{6), 7), 8)}

1) 目的

土質試料を用いて生石灰の添加量および攪拌時間を変えた室内攪拌実験を行い、試験前後の溶出濃度、吸引ガス中の濃度あるいは土の温度等をモニタリングし、実施工での生石灰混合量や攪拌時間の目安を作成する。

2) 内容

①実験方法

室内実験装置は第 3 章の図 3.8 で示したシステムを用いた。攪拌反応槽に実汚染土を 500g 採取し、生石灰を 150kg/m³ 相当添加した後、密閉して 50rpm の回転速度で 1 時間攪拌した。系内はアスピレーターによって減圧に保ち、0.2L/min のガス吸引量とした。攪拌反応槽は、断熱性を有するステンレス製の容器である。ミキサーは電動式で、任意に回転数を変換できる。

モニタリング項目は以下の通りである。

- ・土中の濃度：試験前後について 10 倍溶出して PID 分析
- ・吸引ガス中の濃度：ガスサンプリング部で直接採取し、PID 分析計測時間は攪拌開始から、1, 6, 15, 30, 45, 60 分後
- ・土の温度：熱電対を用いて、1 分間隔で自動測定。

②実験条件

実験条件を表 6.11 に示す。

3) 結果

①生石灰材料の選定試験

表 6.12 に実験前および実験後の土中の汚染物質濃度を示す。

現場より採取した土を用いたが、PCE は検出されず、TCE と c-1,2-DCE であった。図 3.8 の実験装置を用い、汚染土に生石灰を添加して混合処理後の濃度を測定した。その結果、表 6.12 に示すように、すべてにおいて検出限界以下であった。ここで、生石灰の種類を数種類用いた。メーカーとして、奥多摩と菱光石灰の 2 種類を、

そして、粉末と粒状との違いを調べた。その結果、室内試験では、生石灰の種類によらず、検出限界以下までの濃度に低下した。

つぎに、攪拌処理中に吸引によって採取した気体中の汚染物質濃度の経時変化とそれから計算で求めた累積除去量を、TCE と c-1,2-DCE についてそれぞれ図 6.31.1 と図 6.31.2 に示した。この時のガスの吸引速度は 0.2L/min で、1 時間吸引した。

表 6.11 実験条件

土の量	500g (一定)
生石灰添加量	100, 150, 200kg/m ³ 相当
攪拌速度	50rpm (一定)
攪拌時間	20, 40, 60 分
ガス吸引量	0.2L/min (一定)

表 6.12 土中 VOC 濃度測定結果

生石灰種類	物質名	初期濃度	実験後濃度	浄化率 (%)
菱光石灰 粉末	TCE	2.121	<0.001	100.0
	c-1,2-DCE	0.335	<0.005	>98.5
	TCE	1.283	<0.001	>99.9
	c-1,2-DCE	0.317	<0.005	>98.4
菱光石灰 粒状	TCE	0.991	<0.001	>99.9
	c-1,2-DCE	0.190	<0.005	>97.4
奥多摩石灰 粉末	TCE	4.422	<0.001	100.0
	c-1,2-DCE	0.522	<0.005	>99.0

(濃度: mg/L, 浄化率: (初期濃度-実験後の濃度)/初期濃度)

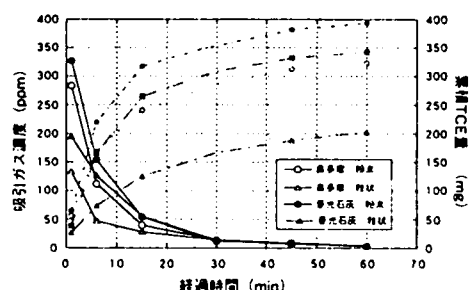


図 6.31.1 吸引ガスの TCE 濃度変化

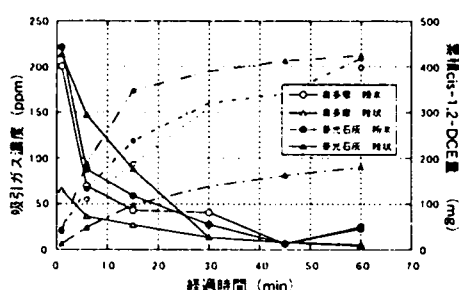


図 6.31.2 吸引ガスの c-1,2-DCE 濃度変化

初期濃度の違いはあるが、TCE の方が c-1,2-DCE に比較して除去速度は早いことがわかる。生石灰の種類の違いによる除去速度は、粉体よりも粒状生石灰の方が大きい。しかし、60 分後の除去率でみると差異はない。

次に、地盤温度の経時変化を図 6.32 に示す。

初期の温度上昇は、奥多摩粒状の生石灰が最も高く、汚染物質の揮発回収に有利であることがわかった。一番発熱温度が低かったのは、菱光石灰の粉体状であった。このように、生石灰の種類で若干の差異のあることがわかった。これは、カルシウム含有率や結晶構造の違い、さらに粒度の違いによるものと考えられる。

②パラメータ試験

添加量および攪拌時間に対する地盤濃度の測定結果を表 6.13 に示す。

c-1,2-DCE に関しては攪拌 20 分程度で土からすべて揮発していることがわかる。これは、TCE の沸点 (87.2℃) に対し、c-1,2-DCE の沸点 (60.4℃) が低いことが原因と考えられる。

TCE に関しては、CaO 添加量 150 および 200kg/m³ のケースでは、攪拌時間 40 分程度で環境基準値 (0.03mg/L) の数倍のオーダーまで浄化されており、60 分攪拌すればいずれも環境基準値以下まで浄化された。

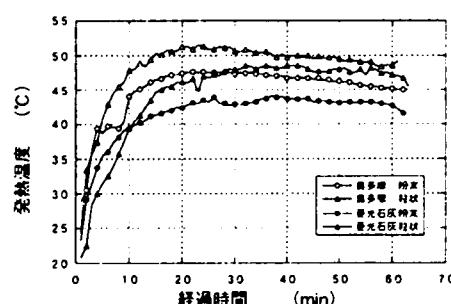


図 6.32 生石灰の種類と発熱温度変化

表 6.13 試験条件と地盤濃度

CaO 添加量 kg/m ³	物質名	20 分攪拌			40 分攪拌			60 分攪拌		
		試験前	試験後	浄化率	試験前	試験後	浄化率	試験前	試験後	浄化率
		(mg/L)	(mg/L)	(%)	(mg/L)	(mg/L)	(%)	(mg/L)	(mg/L)	(%)
100	TCE	2.339	0.057	97.6	13.070	0.394	97.0	4.965	0.032	99.4
	c-1,2-DCE	0.410	<0.005	>98.8	0.223	<0.005	>97.8	0.297	<0.005	>98.3
150	TCE	5.927	0.342	94.2	7.791	0.072	99.1	1.283	<0.001	>99.9
	c-1,2-DCE	0.487	<0.005	>99.0	0.385	<0.005	>98.7	0.317	<0.005	>98.4
200	TCE	13.606	0.66	95.1	13.859	0.025	99.8	2.680	<0.001	>99.9
	c-1,2-DCE	0.661	<0.005	>99.2	0.238	<0.005	>97.9	0.138	<0.005	>96.4

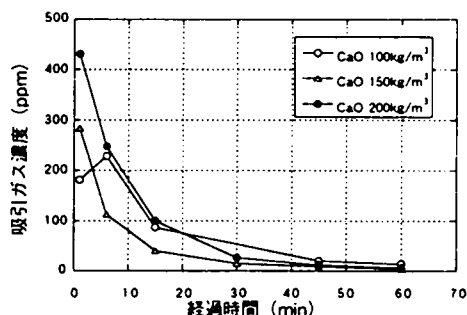


図 6.33.1 生石灰添加量と TCE 除去量の経時変化

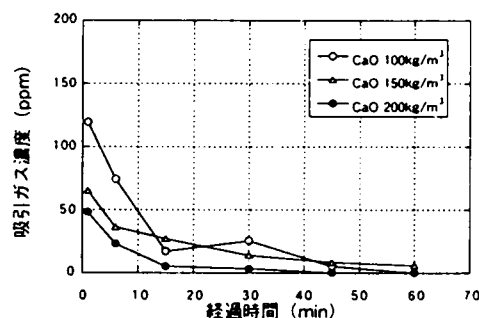


図 6.33.2 生石灰添加量と cis-1,2-DCE 除去量の経時変化

図 6.33 に吸引ガス中の濃度の経時変化を示す。

図 6.31.2 から、攪拌時間 20 分で土中の c-1,2-DCE は不検出であったが、吸引ガス中の濃度は検出されている。これは、土の中から揮発して反応容器内の気相に滞留している c-1,2-DCE ガスを、順次吸引し置換しているためである。

図 6.34 に土の温度の経時変化を示す。生石灰添加量が m^3 当たり 100 kg の地盤温度は 35°C 前後でとどまり、添加量 150kg および 200kg では、最高地盤温度に差はあったが、攪拌時間 40 分以降になると同じ温度となった。

4) 考 察

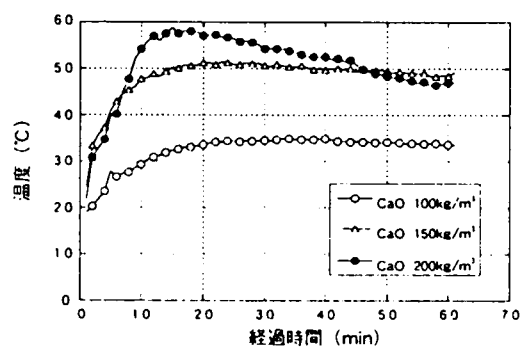
①生石灰材料の選定

粉末および粒状にかかわらず、生石灰添加量が m^3 あたり 150 kg、攪拌時間 60 分の条件下で、環境基準値以下までの浄化が可能であった。生石灰添加による温度上昇は産地と粒度に依存するが、本実験では奥多摩工業産の粒状が最も有利であった。

②パラメータ試験

TCE の除去に関して、生石灰添加量が m^3 あたり 150 および 200 kg で 60 分攪拌すれば環境基準値以下まで浄化された。c1,2-DCE に関しては、攪拌 20 分程度で地盤中からすべて揮発していることがわかった。

土の温度は生石灰添加量が m^3 あたり 100 kg で 35°C 前後であるが、添加量 150 および $200\text{kg}/\text{m}^3$ では、最高地盤温度に差はあったものの、攪拌時間 40 分以降ではほぼ同じ値を示した。この地盤温度は、3 章



の式 (3.13) から求めた温度よりもかなり低い温度であった。これは、ガスを吸引しているために、断熱槽から熱エネルギーが逃げたためである。

③浄化速度

TCE と c-1,2-DCE の 2 種類の汚染物質に対して、室内試験では 2 種類の生石灰を用いて除去実験した。その時の汚染物質が土から除去される速度を図 6.35 に示した。2 種類の汚染物質で比較すると、c1,2-DCE の方がよりも速く除去されることがわかる。これは、前述

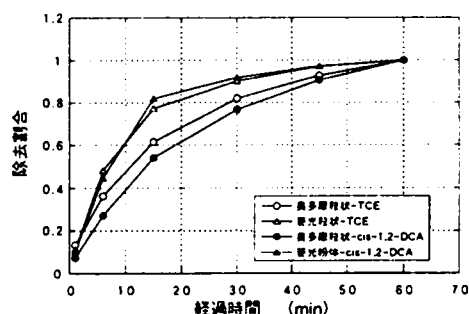


図 6.35 生石灰と汚染物質の違いによる汚染物質除去速度

のごとく、沸点の差によると考えられる。生石灰の種類では、発熱温度とは異なって、菱光石灰の方が除去に対して効果があった。生石灰の種類による汚染物質の除去速度の違いは、発熱温度や粒度が影響すると考えられるが、このような研究をしている報告はなく、本研究においても論及できるまでの実験データを蓄積していない。実験方法も非常に難しいと思われるが、今後の研究を待ちたい。

(6) 浄化施工

1) 処理対象区域の決定

図 6.28 および図 6.29 に示す汚染状況に基づいて、最終的に汚染区域を決定した。その図を図 6.36 に示す。主要部分は、GL-2.8m まで掘削する。その他の部分は GL-2.0m までとした。

2) 浄化処理方法

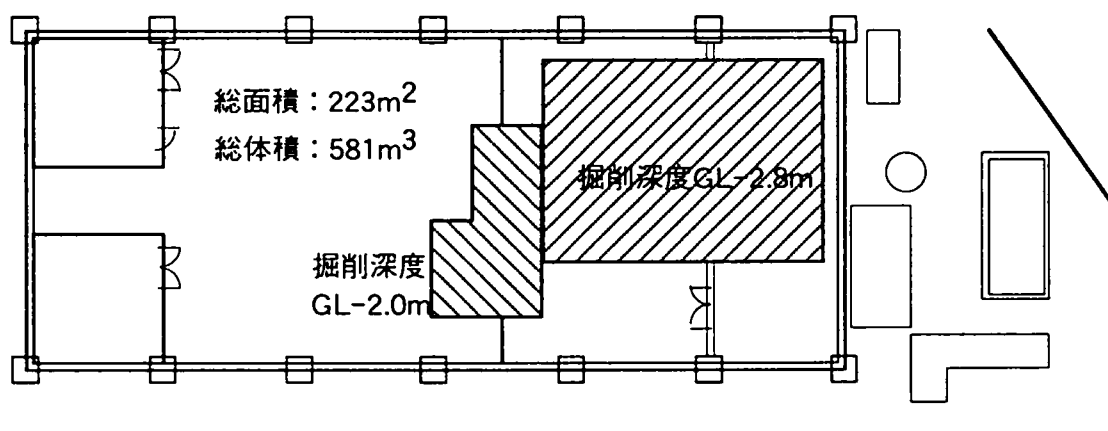


図 6.36 最終的な対象浄化領域

処理対象地域は旧工場内であるため、処理設備はすべて室内で行った。浄化対象土量を決定し、その土をバックホーで掘削しつつ生石灰を混合する方法を図 6.37 に示すように決定した。以下に施工手順を示す。

①汚染処理対象地域を矢板で囲う（写真 6.1）。

②表土を剥ぐ。

③ウエルポイントの設置。

④養生シートを敷く（写真 6.2）。

⑤生石灰攪拌槽の設置（写真 6.3）。

⑥ガス処理設備の設置（写真 6.4）。

⑦生石灰混合（写真 6.5）。

⑧処理土仮置と吸気設備（写真 6.6）。



写真 6.1 矢板打ち込み状況

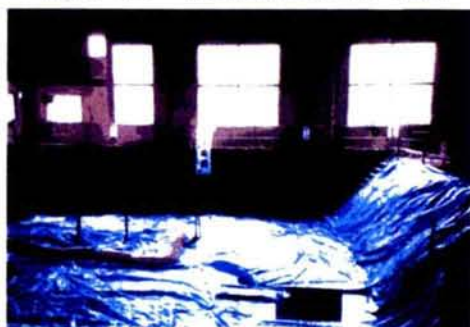


写真 6.2 掘削状況



写真 6.3 生石灰混合槽設置



写真 6.4 ガス処理設備



写真 6.5 生石灰混合



写真 6.6 処理土仮置と吸気設備

表 6.14 生石灰処理前後の土中 VOC 濃度変化（一部）

ロット 番 号	物質名	処理前	処理後	土 量 t	回収量 kg	ロット 番 号	処理前	処理後	土 量 t	回収量 kg
		mg/L	mg/L				mg/L	mg/L		
1	TCE	6.293	0.017		0.663	8	0.209	0.000		0.023
	cis-DCE	0.477	0.000	10.56	0.050		0.029	0.000	11.02	0.003
	PCE	0.017	0.000		0.002		0.000	0.000		0.000
2	TCE	12.557	0.010		1.345	9	0.000	0.000		0.000
	cis-DCE	4.357	0.000	10.78	0.469		0.000	0.000	10.70	0.000
	PCE	0.017	0.001		0.002		0.000	0.000		0.000
3	TCE	0.165	0.001		0.017	10	0.002	0.000		0.000
	cis-DCE	0.021	0.000	10.26	0.002		0.059	0.000	11.58	0.007
	PCE	0.000	0.000		0.000		0.000	0.000		0.000
4	TCE	0.001	0.001		0.000	11	0.148	0.006		0.016
	cis-DCE	0.000	0.000	10.72	0.000		0.850	0.004	11.22	0.095
	PCE	0.000	0.000		0.000		0.000	0.000		0.000
5	TCE	0.004	0.000		0.000	12	19.446	0.007		2.010
	cis-DCE	0.000	0.000	10.08	0.000		8.691	0.000	10.34	0.899
	PCE	0.000	0.000		0.000		0.026	0.000		0.003
6	TCE	0.000	0.000		0.000	13	0.193	0.007		0.023
	cis-DCE	0.000	0.000	11.10	0.000		2.066	0.000	12.38	0.256
	PCE	0.000	0.000		0.000		0.000	0.000		0.000
7	TCE	0.169	0.000		0.017					
	cis-DCE	0.017	0.000	10.36	0.002					
	PCE	0.029	0.000		0.003					

掘削は法面を切りつつ予定深度まで掘削した。掘削土はベルトコンベアーで地表面に上げ、その土をフード付きのハウス内に持ち込んで生石灰混合した。混合機はバケットミキサーで行った。掘削面はできるかぎりすばやく養生シートで覆いをした。そして、その中には塩ビ管で作成した吸気パイプを設置した。そのパイプは混合ハウスの後部に設置したガス処理設備に導いた。

2) モニタリング

生石灰処理作業に伴うモニタリングとして、次の項目を行った。

- ①処理中においてガス処理施設からの排ガスの分析

表 6.15 通気の効果（単位：mg/l）

試料番号	TCE	c-1,2-DCE	PCE
1	0.007	0.005	<0.001
2	0.012	<0.004	<0.001
3	0.006	<0.004	<0.001
4	0.021	<0.004	<0.001
5	0.008	<0.004	<0.001
6	<0.003	<0.004	<0.001
7	<0.003	<0.004	<0.001
8	0.004	<0.004	<0.001
9	0.011	<0.004	<0.001
10	<0.003	<0.004	<0.001
11	0.004	<0.004	<0.001
12	<0.003	<0.004	<0.001
13	0.005	<0.004	<0.001
14	<0.003	<0.004	<0.001
15	<0.003	<0.004	<0.001
16	<0.003	<0.004	<0.001
17	0.009	<0.004	<0.001
18	0.009	<0.004	<0.001
19	0.003	<0.004	<0.001
20	0.003	<0.004	<0.001
基準値	0.02	0.03	0.01

- ②ウエルポイント揚水中の汚染物質濃度
- ③作業環境中における大気中の汚染物質濃度
- ④処理土仮置き施設での排ガス濃度
- ⑤処理土仮置き施設での土中 VOC 濃度

これらのモニタリングの中で重要な処理土の残留濃度と⑤の仮置き施設での土中 VOC 濃度を以下に示す。

(a)処理土の残留濃度は、約 10m³ 処理ごとに処理前後の濃度を測定した。1 試料について3点の採取し、その平均値を土中 VOC 濃度とした。その結果を表 6.14 に示す。処理前濃度は TCE が卓越しており、次に c-1,2-DCE であった。処理後は多くのロットで検出限界以下であった。処理前土中 VOC 濃度が低い場合は、浄化が困難であるが、高い場合は 98%以上の除去率を達成していた。

(b)仮置き場所での土中 VOC 濃度

仮置き場所で、任意に土試料を 20 点採取し、土中 VOC 濃度を測定した。仮置き期間は約 1 カ月であった。その結果を表 6.15 に示すように、すべて環境基準以下を達成することができた。これは、生石灰混合処理とブローヤーによる通気の効果であった。

6. 3. 2 深層汚染粘性土浄化対策

生石灰混合法は実証実験で高い浄化率を達成することが確認されたため、実際の汚染現場へ適用した。

浄化実施範囲は、28.0m×9.25m=259m²、深さ 12mである。浄化方法は、2 軸回転翼 DJM 機を使用し改良体直径 1.0mで、図 6.36 に示すように未浄化部分が発生させないように改良体半径を 28%ラップさせ 367 本実施した。

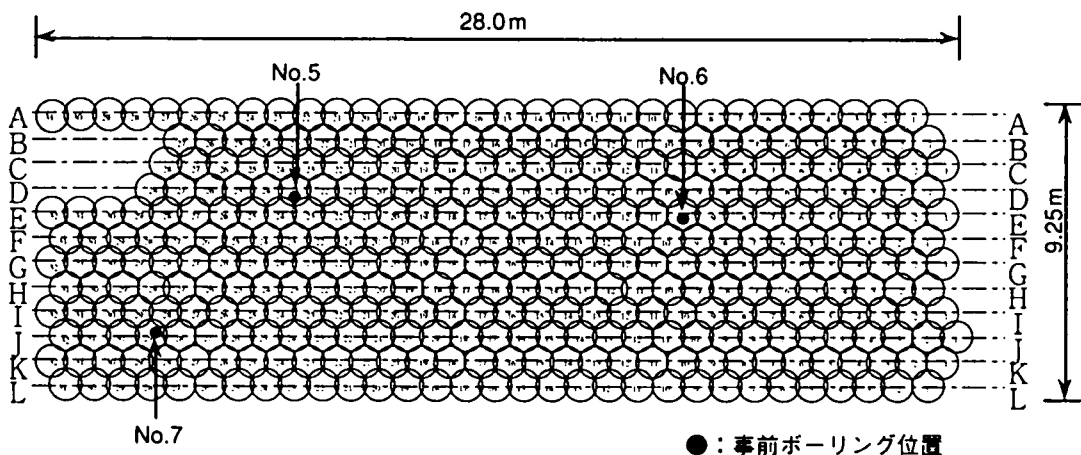


図 6.36 改良体位置とボーリング位置

浄化対策の課題は下記の2点である。

①本数改良体の品質管理

実証実験は浄化後各改良体にボーリングをして土中 VOC 濃度を確認した。しかし、浄化対策は 367 本と多本数であるため、各改良体にボーリングを実施することは多大な費用を要する。そのため、浄化対策ではボーリングに代わる品質管理指標が必要であった。

②浄化目標値（土壌環境基準）の達成

実証実験は浄化前後の土中 VOC 濃度から浄化率を求め、生石灰混合法の有効性を確認した。しかし、この浄化対策は浄化後の残留土中 VOC 濃度が土壌環境基準を達成することが目的であった。

当サイトの汚染物質は TCE, c-1,2DCE と 1,1-DCE である。それぞれの土壌環境基準は TCE : 0.03mg/L, c-1,2DCE : 0.04mg/L, 1,1-DCE : 0.02mg/L である。そのため、浄化対策は残留濃度を非常に低いレベルまで低減させる必要があった。

室内実験、実証実験と土壌環境基準の単位が相違するのは、含有量 (mg/kg-drysoil) と溶出値 (mg/L) の違いによる。溶出値は含有量の 1/10 に相当する。室内実験、実証実験当時は、まだ土壌環境基準が制定されていなかった。そこで、浄化対策前に実験施工を行い、圧縮空気の回収ガス濃度と残留土中 VOC 濃度の関係を求め、品質管理目標値を設定して、浄化対策を実施した。

(1) 現場の土質と汚染状況

事前ボーリングは図 6.36 に示す位置に 3 本 (No.5, 6, 7) 行い、その結果の土質断面図と土中 VOC 濃度分布を図 6.37 に示し、土質試験結果 (ボーリング No.5) を表 6.16

に示す。

土質構成は地表より埋土 (栗石混じり), シルト質粘土とシルト質砂の互層で各層ともほぼ水平に堆積している。GL-4.5m ~ 5.5m のシルト質砂

表 6.16 土質試験結果 (ボーリング No.5)

項 目	単 位	深 度 (GL-m)		
		2.4~3.0	5.0~5.1	7.1~7.6
粒 礫 分	%	0	0	0
粒 砂 分	%	8.7	67.2	0.2
度 シルト分	%	53.6	17.5	35.5
特 粘土分	%	37.7	15.3	64.3
性 最大粒径	mm	0.43	2.00	0.25
土粒子密度	g/cm ³	2.676	2.695	2.659
自然含水比	%	36.5	22.4	45.3
湿潤密度	g/cm ³	1.86	-	1.76
一軸圧縮強度	kgf/cm ²	0.81	-	0.92
有機物含有量	%	1.85	0.40	3.87

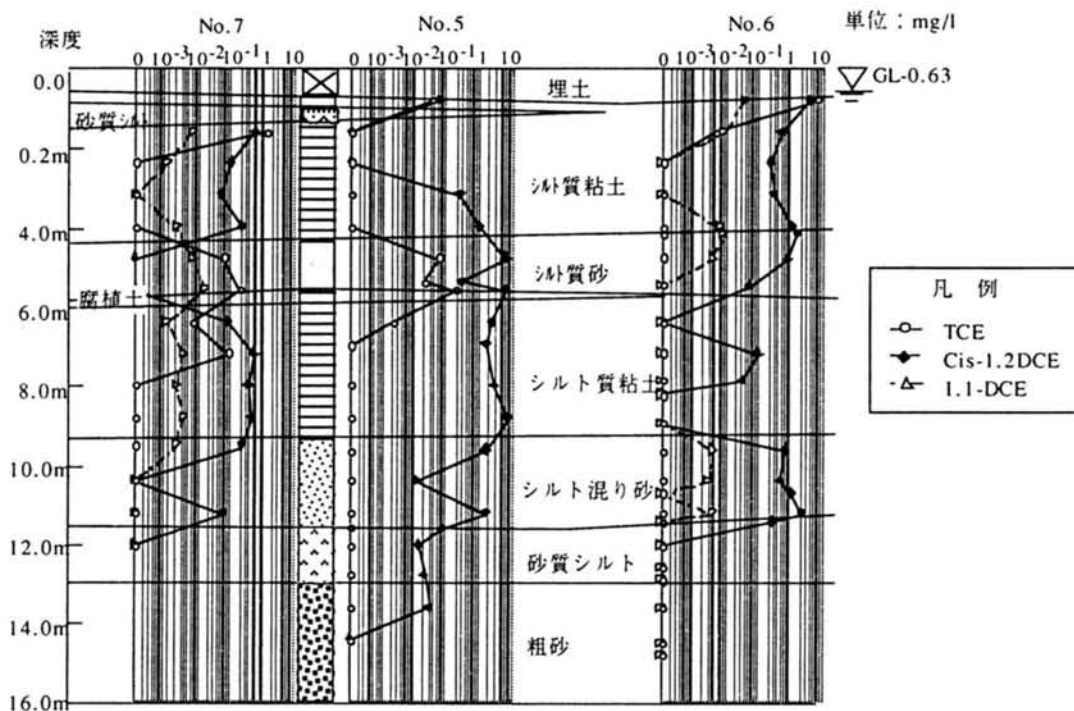


図 6.37 土質柱状図と土中濃度分布

以外は難透水層である。地下水位は GL-0.63m である。

土中 VOC 濃度はボーリング No.5 で GL-4.5～9.0m 間で c-1,2DCE が約 5.0～7.0mg/L，ボーリング No.6 で c-1,2DCE が GL-0.8～11.5m まで約 1.0mg/L であり，汚染程度は比較的低濃度で，全土層が汚染されている状況にある。

(2) 浄化方法と浄化結果

浄化方法は図 6.12 に示す実証実験の浄化システムとほぼ同様である。ただし，浄化対策は GL-4.5～5.5m のシルト質砂層に対し，ウェルポイントを設置せず実施した。

施工機械は改良体本数が多いため 2 軸回転翼 DJM 機を使用した。生石灰混合法の施工仕様は，改良体径 1.0m，貫入速度 0.4m/min，回転速度 30rpm，圧縮空気量を貫入時 2.2m³/min，引抜混合時 5m³/min，再攪拌時 3m³/min である。

生石灰混入量は事前に現場汚染土を採取し，室内試験で（緩速混合試験，回転速度 50rpm，攪拌時間 5 分）決定した。実内試験結果を表 6.17 に示す。攪拌後の土中 VOC 濃度はいずれのケースも土壤環境基準以下になったが，現場施工は攪拌ムラを考慮して 120m³/min とした。

次に，浄化目標である土壤環境基準を達するために，貫入回数を決定する

表 6.17 生石灰配合量室内試験結果

混入量 (kg/m ³)	初 期 値				攪 拌 後			
	土中 VOC 濃度 (mg/L)			含水比 (%)	土中 VOC 濃度 (mg/L)			含水比 (%)
	c-1,2DCE	1,2-DCE	TCE		c-1,2DCE	1,2-DCE	TCE	
75	0.177	ND	0.153	45.9	ND	ND	0.039	39.0
100	0.177	ND	0.153	45.9	ND	ND	0.001	38.4
150	0.177	ND	0.153	45.9	ND	ND	ND	36.2

注) 土壌濃度は 3 試料の平均値である。

必要があった。そこで、ボーリング No.5 に近い E20 の改良体で施工実験を実施し、貫入・引抜の各工程での回収ガス濃度の測定と実験後にボーリングによる土中 VOC 濃度の検証を行った。回収ガス濃度は検知管で、ボーリングによる土中 VOC 濃度は PID-GL で測定した。

施工実験における回収ガス濃度結果を図 6.38 に、施工実験後の検証ボーリングの土中 VOC 濃度を表 6.18 に示す。施工実験では貫入回数 2 回で、いずれの物質も土壌環境基準を達成していた。図 6.38 は各工程の回収ガス濃度とガス流量から回収量を計算し、各工程時の土中 VOC 濃度を算定したものである。この図より、c-1,2DCE の土壌環境基準を達成するには回収ガス濃度を 20ppm 以下にする必要があることが分った。

表 6.18 施工後の土中 VOC 濃度

深 度 (GL-m)	土壌濃度 (mg/L)		
	TCE	c-1,2DCE	1,1-DCE
0.8	—	—	—
1.6	0.007	0.002	ND
2.4	0.024	0.012	ND
3.2	0.002	0.002	ND
4.0	0.001	0.001	ND
4.8	0.012	0.010	ND
5.6	0.025	0.029	ND
6.4	0.004	0.005	ND
7.2	0.001	0.002	ND
8.0	0.001	0.001	ND
8.8	0.000	0.001	ND
9.6	0.001	0.002	ND
10.4	0.003	0.001	ND
11.2	0.001	0.003	ND
12.0	0.001	0.003	ND
平 均	0.006	0.005	ND
環境基準値	0.030	0.040	0.02

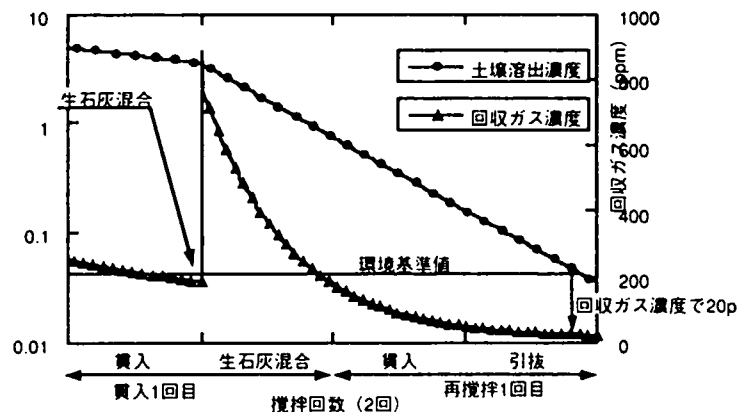


図 6.38 生石灰混合法の施工状況

以上の施工実験から改良体施工時の品質管理指標は回収ガス濃度とし、管理目標値を20ppm 以下とした。

表 6.19 生石灰混合法の実施内容

回収ガス濃度 (ppm)	貫入回数 (回)	施工本数 (本)
0.7～16.3 (平均 7.4)	1	41
0.7～216.7 (平均 44.8)	2	123
1.4～145.6 (平均 69.4)	3	27
226.3	6	1

施工方法は貫入回数 2 回を標準とするが、回転翼引抜時に回収ガス濃度を測定し貫入回数を増減させることにした。

次に、施工結果をまとめたものが表 6.19 である。貫入回数は 1 本だけガス濃度が非常に高く 6 回行ったものもあるが、回収濃度が高いエリアが 3 回、低いエリアが 1 回であり、その他は標準の 2 回であった。

最後に、浄化施工後のボーリングによる土中 VOC 濃度分布を図 6.39 に示す。ボーリング位置は事前ボーリングと同じ位置 No.5, No.6, No.7 である。いずれのボーリングも浄化目標の土壤環境基準を達成していた。また、各ボーリングにおける c-1,2DCE の浄化率は No.5 で 99.6%, No.6 で 99.1%, No.7 で 98.5% となり、生石灰混合法は初期濃度が低濃度であっても高い浄化率を達成することが確認された。

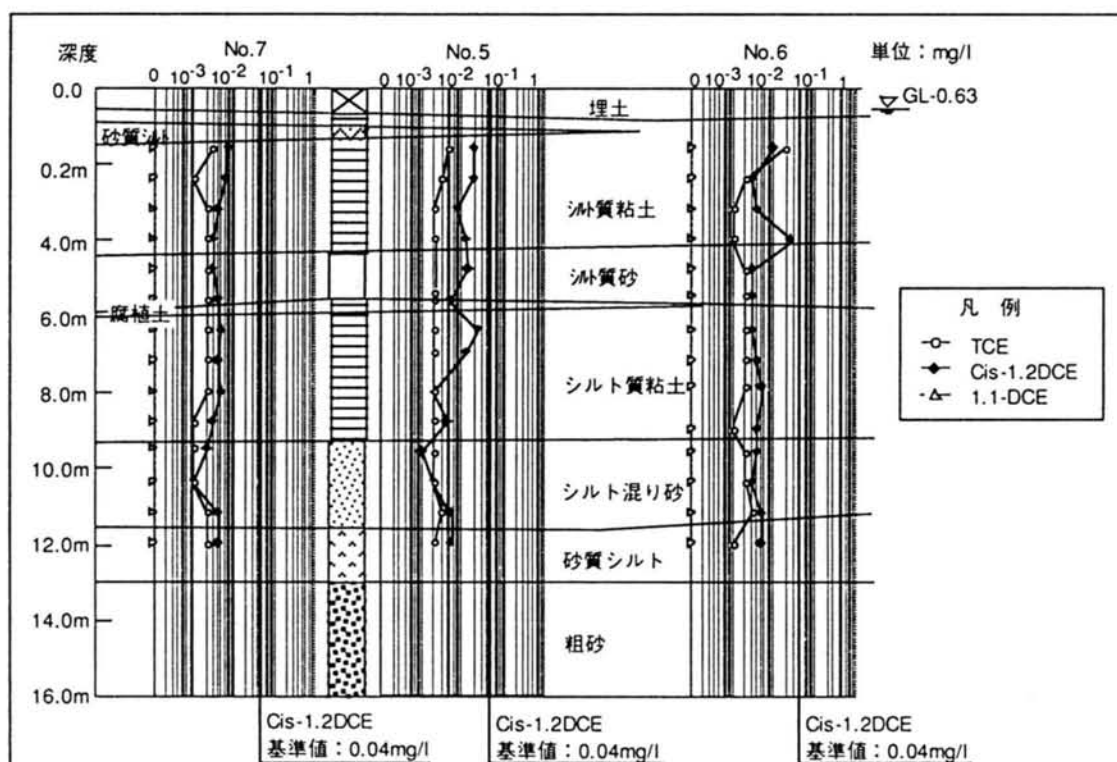


図 6.39 浄化後の土中濃度分布

以上のように、生石灰混合法は汚染現場へ適用する場合に回収ガス濃度と土中 VOC 濃度の相関性を求めて、回収ガス濃度で品質管理を適正に行えば、所望の目的を達成することが実証された。

6. 4 第6章のまとめ

本章において、表層汚染地盤と深層汚染粘性土の生石灰混合法に関する現場モデル施工と実施工の実例を示した。以下に、これらの研究のまとめを示す。

- (1) 表層汚染地盤の浄化について、現場モデル施工では工場新設に伴う基礎布掘時に発生する汚染土に生石灰を混合して浄化した。掘削土は、場内に仮置きし、粉体状生石灰を撒き、バケットミキサーで混合した。発熱温度は、表層近くでも混合直後で 80℃以上を示し、約 3 日間続いた。したがって、汚染物質である TCE と 1,2-DCA の濃度の経時変化は、約 24 時間で環境基準以下となった。
- (2) 現場の表層汚染土処理は、廃止した工場建屋内の処理であった。この地盤の汚染は、汚染開始からかなりの年月が経っており、汚染物質はかなり深層部にまで達していたが、この深層部は SVE 工法で処理を行ったが、表層部は処理できず残置されたままであった。汚染物質は主として、TCE と c-1,2-DCE であった。
- (3) まず、室内試験で、生石灰の種類の選択と添加量の決定であった。生石灰の種類は供給可能な 2 種類を選出し、室内混合試験を行った結果、発熱温度において若干の違いは生じたが、汚染物質の浄化に関しては差異が見られなかった。生石灰の添加量に関しては、m³ あたり 150kg 添加して約 60 分攪拌すれば、各汚染物質とも環境基準以下となった。c-1,2-DCE は 20 分の攪拌で基準以下となるが、TCE の除去に時間が有した。
- (4) 現場施工においては、工場建屋内に混合ハウスを設置し、汚染土と生石灰の混合に伴って発生するガスを換気して、活性炭で吸着するシステムを採用した。混合は、モデル施工で用いたバケットミキサーを用いた。処理された土は、別の建屋内の床に吸気設備も持った場所に仮置きされ、約 1 ヶ月程経過して土中の VOC 濃度を測定してから埋戻した。
- (5) DJM 機を用いたモデル施工では、稼動中の工場の通路を対象とした。あらかじめ、粘性土層の上下にある砂層を対象に気液混合法で浄化を行ったが、浄化のゴールが見えないこと、粘性土層に多量の汚染物質が含

有していることが判明したために、DJM 機を用いた生石灰混合法を用いた。

- (6) 施工する前に、第4章で検討した解析モデルを用いて浄化予測をした。その結果と対比をした結果、浄化処理後の土の含水比を除いて、発熱温度、回収速度などは、解析結果とよい一致を見た。
- (7) 改良パターンとして、貫入-引拔きの1サイクルのみ、これを2サイクル、3サイクルとした3種類を試した。生石灰は1サイクル目の引抜き時に全量添加する。粘性土層においては、1サイクルの除去率は50%程度で、2サイクル目の貫入時の貫入で45%の除去率が得られ、生石灰の水和反応による発熱と粒状化に伴う通気が大きく影響していると考えられる。
- (8) 土中の初期 VOC 濃度から計算して求めた初期含有量と処理によって回収できた VOC 量の比は、回収量の方が多いという結果が得られた。この点に関しては、初期ボーリングによる濃度測定の見誤差であるという意見が強い。
- (9) 実施工は工場跡地で行った。改良コラムの径は1.0mで、未改良部を発生させない28%ラップし、367本施工した。汚染物質は、TCE、c-1,2-DCEと1,1-DCEの3種類であった。汚染対象土層は、地表より約12mで、砂層とシルト層の互層であり、表層に近いシルト層の汚染物質濃度が比較的高かった。
- (10) 室内配合試験で、生石灰添加量を m³ あたり 120kg となり、現場において試験施工した結果、2サイクルの貫入-引抜きで環境基準を達成できることが判明した。さらに、施工管理で、施工中の排気ガス中の濃度を20ppmとすればc-1,2-DCEの土壌環境基準を達成できることを確認した施工した。
- (11) 施工結果として、1サイクルで環境基準を達成できたものは、41本、2サイクルが123本と一番多く、1本だけ6サイクル行ったものがあった。

参考文献

- 1) 檜垣貫司, 末岡 徹, 岩崎孝夫, 長藤哲夫: 生石灰混合による揮発性有機塩素化合物汚染地盤の浄化に関する研究, 土木学会論文集, No.546/VI-32, pp.113-123, 1996
- 2) Anderson, W.C. and Dee , P.E., (Edition) : INNOVATIVE REMEDIATION TECHNOLOGY , Vacuum Vapor Extraction , American Academy of Environmental Engineers, 1993.
- 3) 鞍谷保之, 長藤哲夫: 高槻市における有機塩素化合物汚染の土壌浄化対策, 地下水汚染とその防止対策に関する研究集会 第 2 回講演会, pp.80-85, 1992.
- 4) (社)日本水環境学会関西支部編: 地下水・土壌汚染の現状と対策, pp.243-251, 1995, 環境技術研究協会.
- 5) 下田正雄: わかりやすい土木技術-石灰安定処理工法, 昭和 59 年, p.5, 鹿島出版会.
- 6) 鈴木孝治, 長藤哲夫, 氏家正人, 檜垣貫司: 揮発性有機塩素化合物の生石灰を用いた原位置浄化システムの開発, ケミカル・エンジニアリング, 41, 11, pp.47-55, 1995.
- 7) 檜垣貫司, 氏家正人, 長藤哲夫, 石井昌次, 岡田和夫: 生石灰を用いた揮発性有機塩素化合物で汚染された土壌の原位置浄化法, 第 2 回環境地盤工学シンポジウム, pp.31-34, 1997.
- 8) Kanji Higaki, Hidetoshi Yabuta, Masato Ujiie, Takao Iwasaki: Removal of volatile organic compounds from clay layer, Grouting and Deep Mixing, pp.787-792, 1996.

第 7 章 結 論

第 7 章 結 論

20 世紀の終盤になり、多くの既往学問は「地球環境」というキーワードでその限界を意識し、その殻を破るべく苦悶が続いている。その大きな流れは、我々人類が生存している地球の健全な存続と経済発展の併存を目指すための努力である。そして、この努力は 21 世紀にもちこされ、早期の解決が望まれている。

本論文の主題である「地盤環境」もその流れに抵抗はできない状況となっている。特に、20 世紀初頭から続いた工業化に伴い、大量の廃棄物の処理・処分問題、人類に有害な化学物質の放出などにより、農用地はもちろん市街地も生態系を変質する程度に汚染が始まっている。ダイオキシンはもちろん、環境ホルモンなどもまだまだ明確に判明していない現象が我々の生活を脅かしている事実が忍び寄っている。

このような状況の中で、本論文は、20 世紀最後の工業と言われる電子産業等で使用されてきた揮発性有機化合物（VOC）で汚染された地盤の新しい浄化技術に関する研究をまとめた。以下に、その要約を示す。

3 章 生石灰混合による汚染地盤の基礎的浄化実験

VOC で汚染された地盤の経済的で効果的な浄化方法は、真空抽出法が多くの現場に適用されていたが、汚染した粘性土に対しては非常に厳しい技術であることがわかり、新しい浄化技術が期待された。それに対する一つの方法として、原位置で生石灰を混合する方法が考案され、その基礎的室内実験結果を示した。

①生石灰の水和反応熱によって地盤は 100℃近くまで加熱されることが分かった。したがって、多くの VOC は沸点以上になるために蒸発することがわかる。さらに、含水比の低下、粘性土の攪乱により、VOC はさらに揮発しやすくなり、浄化は促進される。

②トリクロロエチレンなどは、アルカリ雰囲気で加熱されると有害性がさらに高いジクロロアセチレンが生成することが知られていたもので、この物質の生成条件を室内試験で検証した。その結果、汚染粘性土に生石灰を添加して混合すると、この物質が極微量生成することが分かったが、非常に不安定であるために分解し、安定化することも判明した。

4 章 生石灰と汚染土の反応モデル

3 章の室内試験で浄化しにくい粘性土でも浄化できることが判明したので、真空抽出法で作成した熱力学的平衡モデルを用いてプログラムを作成し、浄化の予測ができるようにした。その結果を以下に示す。

①解析から得られる結果は、土の発熱温度、含水比、さらに、汚染物質の濃度である。

②粘性土の場合、生石灰を添加することで浄化時間を短縮する効果が大である。

③生石灰添加量が大きくなると発熱温度は高くなるが、粘性土よりも砂質土の方が質量が高いために発熱量も高くなった。しかし、砂質土の場合は、解析結果からも生石灰添加効果は非常に小さいことがわかった。

5 章 浄化メカニズムの解明

本浄化方法は、原位置で堆積粘性土に生石灰を添加して混合することから、その浄化のモデル実験を室内で行った。その結果、

①粘性土は団粒化することがわかり、VOC はより揮発しやすくなる。

②団粒化した土は、消石灰と反応して強固となる。一部、カルシウムアルミネートの塩化物（フリーデル氏塩）が生じる。

③加熱された空気と気化 VOC が空隙を上昇する。

このようなメカニズムによって浄化が完結される。

3 章 汚染地盤への適用

これまでの研究結果を踏まえ、汚染した表層土と深層粘性土を対象に現場モデル施工と実施工をそれぞれ示した。

表層土に関しては、モデル施工として新設工場の基礎掘削土、実施工として廃止工場建屋内の表層土であった。両者とも、室内配合試験で生石灰添加量を決定し、現場においては掘削して仮置した土に生石灰をバケットミキサーで混合して浄化した。混合土の発熱温度や土中汚染物質濃度の測定をして、場内処分した。

深層粘性土に対しては、第 4 章の解析モデルも用いて浄化予測をし、さらに、室内試験で生石灰添加量を決定した。現場モデル施工では、数パターンの浄化を行い、汚染物質の回収量から最適な条件を見つけた。さらに、実施工で

は、管理基準が土壤環境基準を満足することであったために、施工管理を慎重に行った。指標として *c*-1,2-DCE を取り、施工中の回収ガス濃度を決めて施工した。その結果、大半の改良カラムは、2 サイクルで環境基準を達成できた。

以上の基礎研究、解析モデルの作成、浄化メカニズムの検討、さらに現場でのモデル施工と実施工から、浄化が困難とされてきた、表層土と透水係数の低い粘性土層に対する浄化方法を確立できた。表層土に関しては、従来、掘削して場外処分されていたが、生石灰という土木建築材料で容易に浄化できることができ、そのパフォーマンスは従来にない工法と言える。

さらに、深層粘性土の汚染は、真剣な取り組みをしなければ判明しない汚染状況であるが、今後ますます厳しくなる環境条件において、早期解決を必要とするような浄化条件に対してのアクティブな浄化工法の一つと言える。

最後に、今後の課題として下記の事項があげられる。

- ①浄化メカニズムは現象面から概略検討に留まったが、更に、化学的な解明と定量的解析手法の検討をする必要がある。
- ②浄化設計では、生石灰混入量や攪拌回数等について VOC 濃度別、土質別に室内実験と施工実績データを整理した最適設計手段の確立をする。
- ③施工方法は小型混合機械の開発や混合方法の改良による生石灰混合量の削減等により浄化費用を低減する。
- ④本生石灰混合法は、土木建築分野に馴染みのある生石灰を使用しているが、混合することにより 100℃ 近い温度と強アルカリ性を呈するために、VOCs は揮発や分解による浄化にともない付加反応して副産物を生成する場合がある。本論文の第 3 章にも示したように、二次的反応による影響も考慮しなければならない。今後、種々の浄化工法が考案され、実用化されるであろうが、このような二次反応にも十分気を配った研究と施工が必要であることを明記する。

謝 辞

本論文は、筆者が大成建設株式会社 技術研究所（現技術センター）において地盤浄化技術に関して研究した成果をとりまとめたものです。

当社は地盤汚染および地盤環境分野の研究を昭和の終わりごろから進められ、当研究所においても多くの研究が始まっておりました。平成に入りまして、揮発性有機塩素化合物で汚染された地盤を真空抽出法や気液混合抽出法で実施する現場が多くなってきました。ところが、地盤の違いによって浄化のゴールが見えないケースが多くなり、種々の対策検討がなされました。そのような状況下で石灰混合技術が考案されました。室内における基礎試験から現場実験を通じて実用性が確認され、実地盤への適用が可能になると同時に、施工における諸問題も解決されたので、本論文をまとめることができました。

本研究が長年にわたり遂行できました背景には、大成建設株式会社の多くの方の御指導と励ましがありません。末岡 徹氏（現技術企画部長）、長藤哲夫氏（現エコロジー本部技師長）、薮田俊英氏（現関西支店営業部長）の3名には、研究初期のカオス状態における熱心な討議に耳を傾けて頂き、かつ研究の遂行から論文執筆の指導を頂きました。次に、部署は異なっておりましたが、氏家正人氏（エコロジー本部）と鈴木孝治氏（エンジニアリング本部）、そして岩崎孝夫氏（現横浜支店）には、この研究を継続するに欠かせない協力者として、室内試験から現場実験等で一緒に作業をして頂きました。また、同部署では今村聡氏、藤原 靖氏、そして根岸昌範氏（共に技術センター）には、私の不得意とする解析モデルの構築等で時間を惜しまず助言を頂きました。最後に、本論文の作成当時の上司でした渡辺健之助社長（成和コンサルタント株式会社）には、殊の外叱咤激励を頂き、最後まで見守って頂きました。以上の皆様方から賜った御指導と御助言に心から感謝いたします。

本論文の審査して頂きました京都大学大学院地球環境学堂 嘉門雅史教授には、本論文作成に長い時間を要したにもかかわらず、ずっと身近で御指導して頂いたことは、心の支えとなりました。深く感謝する次第です。同じく、大西有三教授、森澤眞輔教授には、本論文の内容に関して、厳しくかつ貴重な指摘を頂きました。重ねてお礼を申し上げます。